

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

112. BAND. 7. UND 8. HEFT

MIT 41 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 30. APRIL 1939)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1939

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-)Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Hochfrequenztechnik und Elektromedizin, Berlin-Lichterfelde.)

Elektronenoptische Spektralanalyse von Hochfrequenzschwingungen.

Von H. E. Hollmann und A. Thoma.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1939.)

Harmonische Analyse und Ermittlung des zeitlichen Verlaufs von Hochfrequenzschwingungen im Meter- und Dezimeterwellengebiet aus den mit Hilfe eines „weißen“ Elektronenstrahls erzeugten „Inversionsspektren“.

I. Einleitung und Problemstellung. Solange die Verweilzeiten der Elektronen in den magnetischen oder elektrischen Ablenkfeldern einer Kathodenstrahlröhre so kurz sind, daß sich die Feldstärken nicht merklich ändern, oder mit anderen Worten, solange die Quersteuerung stationär oder quasistationär erfolgt, kann man unbedenklich mit der statischen Ablenkempfindlichkeit rechnen und die Abweichungen des Leuchtflecks aus seiner Ruhelage der momentanen Stärke der Quersfelder proportional setzen. Ändern sich die Quersfelder dagegen rascher, so treten zwei eigentümliche Laufzeiteffekte auf, nämlich erstens eine Abhängigkeit der Ausschläge sowohl ihren Amplituden als auch ihren Phasen nach von der Frequenz und von der Strahlgeschwindigkeit oder richtiger von den Quotienten beider enthaltenden Laufzeitwinkeln (erster Laufzeiteffekt) und zweitens zeigt sich bei der lotrechten Ablenkung durch zwei in Strahlrichtung verschobene Felder eine ebenfalls vom Laufzeitwinkel abhängige Phasenverschiebung zwischen den Ausschlägen in beiden Koordinaten (zweiter Laufzeiteffekt)¹⁾. Beide Erscheinungen erschweren die oszillographische Aufzeichnung von sehr rasch verlaufenden Vorgängen und müssen sorgfältig berücksichtigt werden, wenn man aus den Ablenkfiguren auf dem Leuchtschirm irgendwelche meßtechnischen Schlüsse ziehen will.

Wenn es lediglich auf die Messung des Scheitelwertes einer harmonischen Wechselspannung oder eines harmonischen Wechselstromes ankommt, braucht man nur die maximalen Ablenkungen des Leuchtflecks zu beobachten, ohne auf seine Phasenlage gegenüber dem Scheitelwert des Steuer-

¹⁾ R. Mines, Journ. Inst. Electr. Eng. **63**, 1096, 1925; H. E. Hollmann, ZS. f. Hochfr. u. Elektr. Akustik **40**, 97, 1932; Physik und Technik der ultrakurzen Wellen, Bd. II, S. 239, Berlin 1936.

feldes Rücksicht zu nehmen. In diesem Fall ist man auf Grund neuerer Untersuchungen in der Lage, den sogenannten *Inversionsfaktor* einer Kathodenstrahlröhre, nämlich das Verhältnis der dynamischen zur statischen Empfindlichkeit mit praktisch genügender Genauigkeit unter Erfassung aller in Frage kommenden Faktoren zu errechnen¹⁾. Verwickelter werden die Verhältnisse, sobald die Phasenlage zwischen der Bewegung des Leuchtflecks und den diese verursachenden Querfeldern eine Rolle spielt, wie es beispielsweise bei der Übersteuerung von Kathodenstrahlröhren²⁾ und bei der Aufnahme von ultradynamischen Lissajous-Figuren der Fall ist. Zwar gelingt es, den zweiten Laufzeiteffekt praktisch dadurch zu beseitigen, daß man den beiden lotrecht wirkenden Feldern einen gemeinsamen Schwerpunkt gibt³⁾, doch führt die zu diesem Zweck vorgenommene Aufspaltung des einen der beiden Felder in zwei beiderseits des anderen liegende Komponenten zu verschiedenen Inversionsfaktoren in beiden Koordinaten und damit zu verschiedenen Frequenzabhängigkeiten, was eine Analyse der Lissajous-Figuren ebenfalls erschwert⁴⁾.

Weitere Schwierigkeiten treten auf, wenn die Quersteuerung keine harmonische Funktion der Zeit ist. Zerlegt man die Querfelder in Fourier-Reihen, so läßt sich zeigen, daß nicht nur die Amplituden der einzelnen Oberschwingungen entsprechend den in jedem Einzelfall geltenden Laufzeitwinkeln verschieden stark wiedergegeben werden, sondern daß außerdem zwischen den entsprechenden, in den Bewegungen des Leuchtflecks enthaltenen Obertönen Phasenverschiebungen auftreten, welche Aussehen und Gestalt der jeweiligen Ablenkfiguren in schwer zu übersehender Weise beeinflussen⁵⁾. Umgekehrt gibt diese Erscheinung jedoch die Möglichkeit, aus experimentell beobachteten Ablenkfiguren die sie hervorbringenden Spannungen oder Ströme nach Fourier zu analysieren und den Klirrfaktor des Steuerfeldes zu ermitteln⁶⁾.

In welcher Weise sich die durch den zweiten Laufzeiteffekt bedingten unharmonischen Lissajous-Figuren zu diesem Zweck meßtechnisch auswerten lassen, ist grundsätzlich bereits an anderer Stelle gezeigt worden⁷⁾.

¹⁾ H. E. Hollmann u. A. Thoma, Elektr. Nachr.-Techn. **15**, 145, 1938; H. E. Hollmann, ebenda, S. 241. — ²⁾ H. E. Hollmann, ZS. f. Hochfr. u. Elektr. Akustik **52**, 125, 1938; ZS. f. techn. Phys. **20**, 80, 1939. — ³⁾ H. E. Hollmann, ZS. f. Hochfr. u. Elektr. Akustik **40**, 97, 1932; Physik und Technik der ultrakurzen Wellen, Bd. II, S. 239, Berlin 1936. — ⁴⁾ H. E. Hollmann, Elektr. Nachr.-Techn. **15**, 336, 1938. — ⁵⁾ H. Hintenberger, ZS. f. techn. Phys. **18**, 256, 1937. — ⁶⁾ H. E. Hollmann, Naturwissensch. **26**, 742, 1938. — ⁷⁾ H. E. Hollmann, Physik und Technik der ultrakurzen Wellen, Bd. II, S. 247, Berlin 1936.

eines „weißen“ Elektronenstrahls, dessen Spektrum sich kontinuierlich zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Momentanwert der Anodenspannung erstreckt.

Der „weiße“ Elektronenstrahl passiert zunächst ein Kondensatorfeld, das von der zu untersuchenden Hochfrequenzspannung erzeugt wird, und wird dann durch eine magnetische oder gegebenenfalls auch durch eine elektrische Zerstreuungslinse spektral zerlegt. Beim Anlegen einer nieder- oder hochfrequenten Plattenspannung zeigt sich auf dem Röhrenschirm das statische Ablenkungsspektrum als stehendes Bild, das sich in Richtung sinkender Strahlgeschwindigkeiten entsprechend den bekannten statischen Ablenkungsgesetzen kontinuierlich verbreitert. Beim Durchgang durch ein ultrahochfrequentes Querfeld schreibt der Strahl ein *Inversionsspektrum*, welches periodische Verbreiterungen und Einschnürungen bzw. Nullstellen aufweist, die durch die bekannten Inversionseigenschaften der Quersteuerung bedingt sind. Liegt an den Ablenkplatten eine unharmonische Wechselspannung, so ändert das Spektrum seine Gestalt, und es ist nunmehr die Aufgabe, aus dem experimentell beobachteten Spektrum die Oberschwingungen der Plattenspannung zu analysieren.

Um zunächst theoretisch zu zeigen, wie sich das Inversionsspektrum eines harmonischen Querfeldes beim Überlagern von Oberschwingungen verändert, setzen wir das Ablenkkfeld als Fourier-Reihe an:

$$\mathfrak{E}(t) = \mathfrak{E}_1 \sum_{n=1}^{n=\infty} [A_n \cos n\omega t + B_n \sin n\omega t], \quad (1)$$

worin \mathfrak{E}_1 die Amplitude der Grundschiwingung und A_n und B_n die Koeffizienten der Obertöne im Vergleich zur Grundschiwingung bedeuten. Mit einem solchen Querfeld lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 0,$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{e}{m} \mathfrak{E}_1 \sum_{n=1}^{n=\infty} [A_n \cos n\omega t + B_n \sin n\omega t].$$

Die Integration über die Verweilzeit $\vartheta = t - t_0$ ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \frac{e}{m} \mathfrak{E}_1 \int_{t_0}^t \sum_{n=1}^{n=\infty} [A_n \cos n\omega t + B_n \sin n\omega t] dt \\ &= \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{\omega} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[\frac{A_n}{n} (\sin n\omega t - \sin n\omega t_0) - \frac{B_n}{n} (\cos n\omega t - \cos n\omega t_0) \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Hieraus erhält man unmittelbar den Winkel α , unter dem der Strahl das Querfeld verläßt, zu:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dt} \frac{1}{v_0},$$

oder, wenn wir den Laufzeitwinkel $\varphi = \omega \vartheta = \frac{\omega l}{v_0}$ einführen:

(ω = Kreisfrequenz des Querfeldes und l = Länge des Querfeldes in Strahlrichtung):

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= \frac{dy}{dt} \frac{\varphi}{\omega l} \\ &= \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{l \omega^2} 2 \varphi \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{A_n}{n} \cos n \left(\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} \right) + \frac{B_n}{n} \sin n \left(\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} \right) \right] \sin n \frac{\varphi}{2} \\ &= F(\varphi, \omega t_0). \end{aligned} \quad (3)$$

Diese Beziehung stellt $\operatorname{tg} \alpha$ und damit die Auslenkung des Leuchtflecks $L \cdot \operatorname{tg} \alpha$ in Abhängigkeit von φ dar mit der Eintrittsphase ωt_0 der Strahl-elektronen als Parameter. Um die Gleichung näher zu erläutern, sind in den Fig. 2a und b zwei unharmonische Inversionsspektren gezeichnet für den einfachen Fall, daß der Grundwelle die dritte Harmonische mit der Amplitude $1/3$ überlagert ist. Während die Überlagerung beim Spektrum (a) phasengleich erfolgt, d. h. während die Zeitfunktion durch die Gleichung:

$$\mathfrak{E}_a = \mathfrak{E}_1 (\sin \omega t + \frac{1}{3} \sin 3 \omega t)$$

dargestellt wird, liegt dem Bild (b) ein Querfeld:

$$\mathfrak{E}_b = \mathfrak{E}_1 (\sin \omega t - \frac{1}{3} \sin 3 \omega t)$$

zugrunde, d. h. die Überlagerung der Harmonischen erfolgt gegenphasig. Die auf dem Leuchtschirm des Inversionsspektrographen erscheinenden Figuren werden also durch die Flächen dargestellt, welche sich zwischen den die punktiert eingezeichnete Kurvenschar einhüllenden Randkurven ausbreiten. Das Experiment liefert diese Einhüllenden, welche der Fourier-Analyse zugrunde gelegt werden müssen.

Bekanntlich erhält man die Gleichung für die Einhüllende einer beliebigen Kurvenschar:

$$F(x, y, C) = 0$$

dadurch, daß man diese Formel partiell nach dem Kurvenparameter differenziert und den Differentialquotienten gleich Null setzt:

$$\frac{\partial F(x, y, C)}{\partial C} = 0.$$

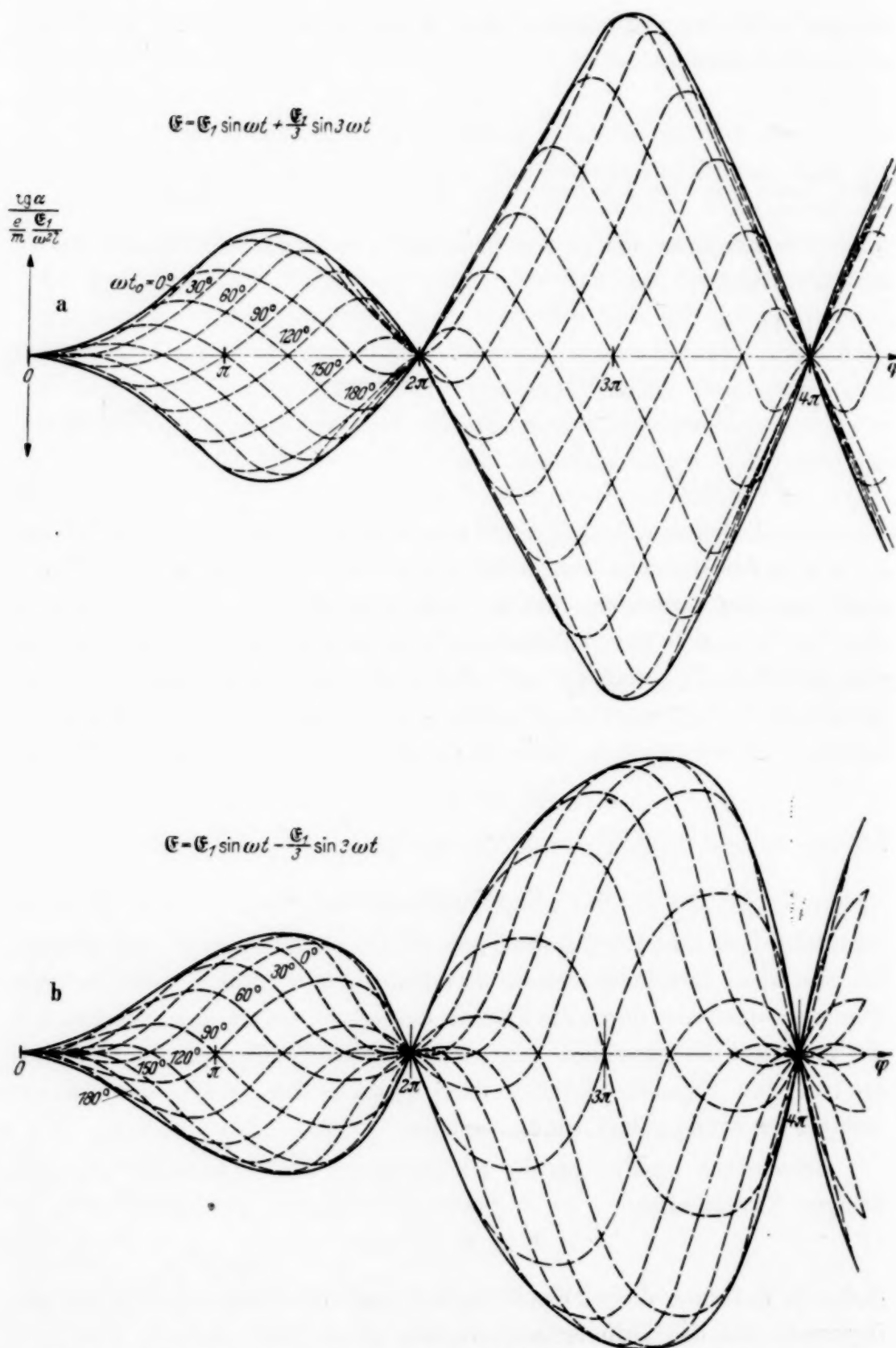


Fig. 2. Theoretische Inversionsspektren ohne Berücksichtigung der Austrittsverschiebung.

- a) Grundwelle mit gleichphasig und
b) mit gegenphasig überlagerter dritter Harmonischen.

Die Elimination von C liefert dann die Gleichung der Einhüllenden zu:

$$H(x, y) = 0.$$

In dem vorliegenden, durch die Gleichung (3) gegebenen allgemeinen Fall erhält man auf diese Weise:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[-A_n \sin n \left(\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} \right) + B_n \cos n \left(\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} \right) \right] \sin n \frac{\varphi}{2} = 0. \quad (4)$$

Hieraus bestimmt sich der Parameter $\omega t_0 + \frac{\varphi}{2}$ folgendermaßen:

$$\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} = f \left(\sin \frac{\varphi}{2}, \sin \varphi, \dots, \sin n \frac{\varphi}{2}, \dots; A_1, \dots, A_n, \dots; B_1, \dots, B_n, \dots \right) \quad (5)$$

und damit lautet schließlich die Gleichung der Einhüllenden:

$$H(\varphi) = \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{l \omega^2} 2 \varphi \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{A_n}{n} \cos n f + \frac{B_n}{n} \sin n f \right] \sin n \frac{\varphi}{2}. \quad (6)$$

Da in dieser Funktion nur die im ursprünglichen Querfeld enthaltenen Obertöne vorkommen, sieht man leicht ein, daß auch die Einhüllende die gleichen Obertöne enthalten muß.

Für die in Fig. 2 angeführten Beispiele lauten die Gleichungen der Einhüllenden:

$$\text{Fall (a):} \quad H(\varphi) = \pm \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{l \omega^2} 2 \varphi \left[\sin \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{9} \sin \frac{3\varphi}{2} \right]. \quad (7a)$$

$$\text{Fall (b):} \quad H(\varphi) = \pm \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{l \omega^2} 2 \varphi \left[\sin \frac{\varphi}{2} + \frac{1}{9} \sin \frac{3\varphi}{2} \right]. \quad (7b)$$

Um nun aus der Einhüllenden den zeitlichen Verlauf der ursprünglich angelegten Plattenspannung zu gewinnen, müssen wir sie zunächst in eine periodische Funktion umwandeln, indem wir sie durch den Laufzeitwinkel φ dividieren und über einer linearen φ -Skala auftragen. Ferner muß die durch das Verweilen der Elektronen im Querfeld bedingte Integration rückgängig gemacht werden, zu welchem Zweck die durch φ dividierte Einhüllende nach einem der bekannten graphischen Verfahren¹⁾ differenziert wird. Die so gewonnene Kurve stellt dann unmittelbar das Zeitoszillogramm der Plattenspannung dar und kann direkt nach Fourier zerlegt werden.

¹⁾ W. Hort u. A. Thoma, Die Differentialgleichungen der Technik und Physik, S. 65ff., 3. Aufl. Leipzig 1939.

Um den beschriebenen Vorgang an Hand der oben gewählten Beispiele näher zu erläutern, dividieren wir z. B. die Gleichung (7a) durch φ und gewinnen durch Differentiation:

$$\frac{d\left[\frac{H(\varphi)}{\varphi}\right]}{d\varphi} = \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{l\omega^2} \left(\cos \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3} \cos 3 \frac{\varphi}{2} \right). \quad (8)$$

Auf diese Weise gelangt man also wieder zu den in der ursprünglichen Feldgleichung des Falles (a) enthaltenen Oberschwingungen zurück, nur daß die Teiltöne statt in Abhängigkeit von ωt mit dem halben Laufzeitwinkel als unabhängiger Variablen erscheinen. Will man über diese auf die ursprüngliche Zeitabhängigkeit zurückgehen, dann muß die aus Gleichung (5) hervorgehende Beziehung:

$$\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{2} = \omega t - \frac{\varphi}{2}$$

eingeführt werden, wodurch die Gleichung (8) übergeht in:

$$\frac{d\left[\frac{H(\varphi)}{\varphi}\right]}{d\varphi} = \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{l\omega^2} \left(\sin \omega t + \frac{1}{3} \sin 3 \omega t \right).$$

Da dieser Übergang auf die ursprüngliche Zeitabhängigkeit offenbar nur eine Verschiebung des Abszissenmaßstabes bedeutet, gibt die Formel (8) tatsächlich unmittelbar das gesuchte Oszillogramm an, wenn man $\varphi/2$ durch ωt ersetzt.

Auf Grund dieser Betrachtungen kann man die Wirkung des Inversionsspektrographen durch *Zeittransformation* erklären, denn statt nach den unmeßbar kurzen Zeiten t löst er nach leicht meßbaren Laufzeitwinkeln φ und damit nach den in diesen enthaltenen Verweilzeiten auf.

Die bisher entwickelte Theorie geht von der Voraussetzung aus, daß die Länge L des Strahlzeigers zwischen dem Querfeld und dem Leuchtschirm so groß gegenüber der Länge l der Ablenkplatten ist, daß die Ablenkung praktisch nur durch den Winkel α bestimmt wird. Bei dem von uns benutzten Inversionsspektrographen ist diese Voraussetzung jedoch nicht erfüllt, sondern L und l stehen im Verhältnis 1,9 : 1 zueinander. Das bedeutet, wie früher bereits eingehend gezeigt und begründet worden ist¹⁾, daß der Winkelablenkung $L \cdot \operatorname{tg} \alpha$ noch die Verschiebung y_a hinzugefügt

¹⁾ H. E. Hollmann u. A. Thoma, Elektr. Nachr.-Techn. **15**, 145, 1938; H. E. Hollmann, ebenda, S. 241; H. E. Hollmann, ZS. f. techn. Phys. **19**, 259, 1938.

werden muß, welche die Strahlelektronen im Augenblick ihres Austritts aus dem Querschnitt haben. Durch Einbeziehung der Austrittsverschiebung ergibt sich dann für die Gesamtauslenkung:

$$G = L \cdot \operatorname{tg} \alpha + y_a$$

$$= \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{\omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ 2 \sin n \frac{\varphi}{2} \left[\left(\frac{L}{l} \frac{A_n}{n} \varphi - \frac{B_n}{n^2} \right) \cdot \cos n \left(\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} \right) \right. \right.$$

$$\left. \left. + \left(\frac{L}{l} \frac{B_n}{n} \varphi + \frac{A_n}{n^2} \right) \sin n \left(\omega t_0 + \frac{\varphi}{2} \right) \right] + \frac{\varphi}{n} (-A_n \sin n \omega t_0 + B_n \cos n \omega t_0) \right\}. \quad (9)$$

Exakt läßt sich die Einhüllende der durch diese Gleichung gegebenen Kurvenschar nicht angeben, weil die differenzierte Gleichung (9) nicht nach dem Parameter ωt_0 aufgelöst werden kann. Es bleibt daher nur die zeichnerische Darstellung auf Grund der einzelnen Kurven mit verschiedenen Parametern ωt_0 selbst übrig.

Bei der Analyse von experimentell beobachteten Spektralkurven macht man indessen keinen großen Fehler, wenn man den vorher aufgezeigten Weg auch bei nicht zu vernachlässigender Austrittsverschiebung beibehält und auch die Glieder, welche nicht den Faktor φ enthalten, durch φ dividiert, zumal man es in der Hand hat, den hierdurch verursachten Fehler durch Wahl oder Einstellen möglichst großer Laufzeitwinkel oder anders gesagt dadurch, daß man ein Spektrum erzeugt, welches möglichst weit in den Inversionen fortschreitet, weitgehend herabzusetzen.

Während wir bisher hauptsächlich die Randkurve der unharmonischen Inversionsspektren behandelt haben, erkennt man bei näherer Betrachtung der einzelnen Kurven mit von 30° zu 30° fortschreitendem Parameter in Fig. 2, daß die Oberschwingungen sich nicht allein in der äußeren Gestalt der Spektren auswirken, sondern gleichzeitig auch die Verteilung der spezifischen Helligkeit innerhalb der Spektren verändern und zwar auf Grund einer Geschwindigkeitsmodelung oder „Liniensteuerung“ in Ordinatenrichtung. Um diesen Vorgang stärker hervortreten zu lassen, sind in Fig. 3a und b zwei mit merklicher Austrittsverschiebung errechnete Inversionsspektren wiedergegeben, denen die Annahme zugrunde liegt, daß die dritte Harmonische gleiche Amplitude wie die Grundschwingung hat. Im übrigen entsprechen die Spektren den vorher behandelten Beispielen, werden also von Querschnitten mit den Zeitfunktionen:

$$a) \mathfrak{E}_a = \mathfrak{E}_1 (\sin \omega t + \sin 3 \omega t),$$

$$b) \mathfrak{E}_b = \mathfrak{E}_1 (\sin \omega t - \sin 3 \omega t)$$

hervorgerufen. Im Fall a) erkennt man deutlich, daß eine Verringerung der Schreibgeschwindigkeit des Lichtflecks in Ordinatenrichtung um die 90° - und 270° -Kurve eintritt, so daß eine Aufhellung des Spektrums zu erwarten ist, wie es die schraffierten Zonen in Fig. 3c andeuten. Im Fall b) findet die

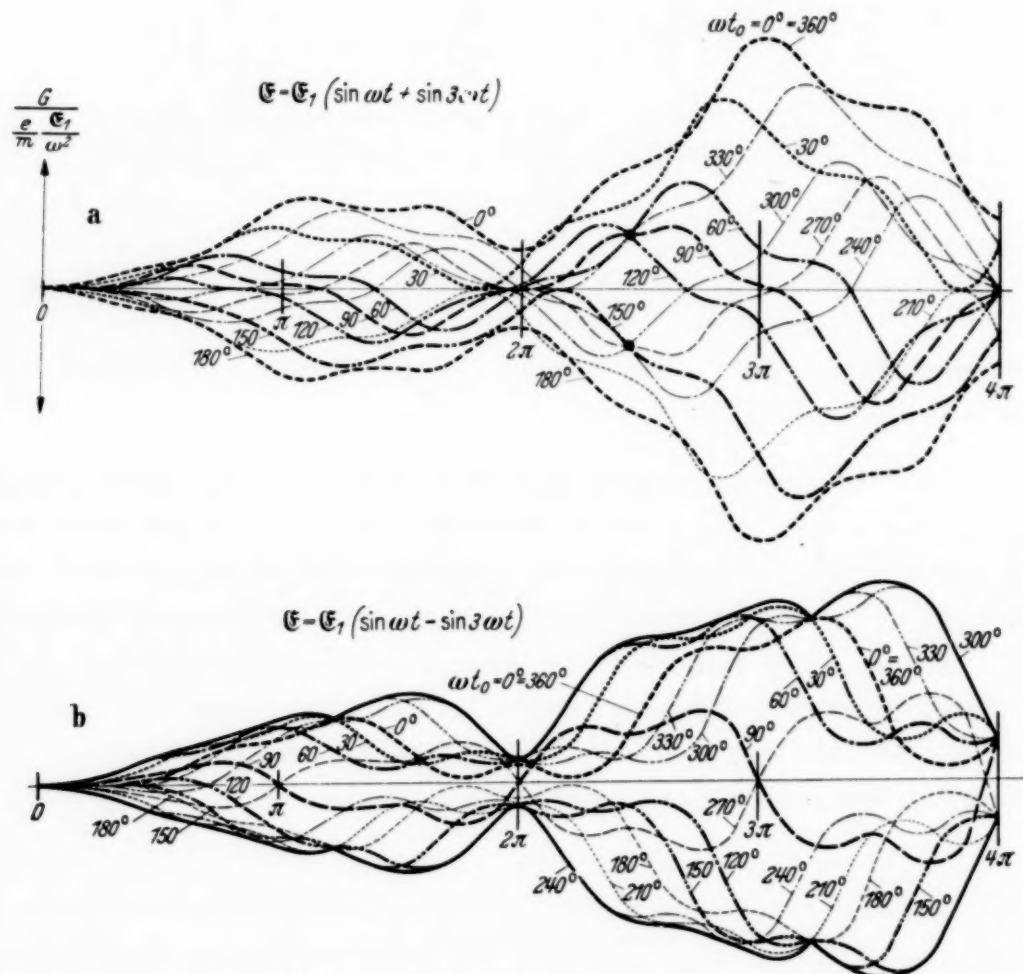


Fig. 3 a und b. Theoretische Inversionsspektren mit Austrittsverschiebung und der dritten Harmonischen von gleicher Amplitude wie die Grundschiwingung.

Aufhellung um Kurven mit wechselnden Parametern statt, etwa der Darstellung in Fig. 3d entsprechend. Besonders fällt noch auf, daß sich an verschiedenen Stellen beider Spektren mehrere Kurven mit aufeinanderfolgenden Parametern überschneiden, so daß der Leuchtfleck an diesen Stellen bei seiner Bewegung in Ordinatenrichtung momentan in Ruhe bleibt.

Um ein besseres Verständnis für die geschilderten Vorgänge bei der Spektralanalyse zu gewinnen, braucht man sich nur vor Augen zu halten, daß eine ungleichmäßige Verteilung der spezifischen Helligkeit natürlich auch bei der quasistationären Aufzeichnung niederfrequenterer unharmonischer Wechselspannungen vorhanden ist und den zeitlichen Verlauf des

Steuerfeldes widerspiegelt. Demgegenüber tritt hier insofern eine Komplikation auf, als sich die Stellen maximaler und minimaler Helligkeit oder minimaler und maximaler Schreibgeschwindigkeit mit sich änderndem Laufzeitwinkel längs der Ordinate und infolgedessen durch das ganze Spektrum

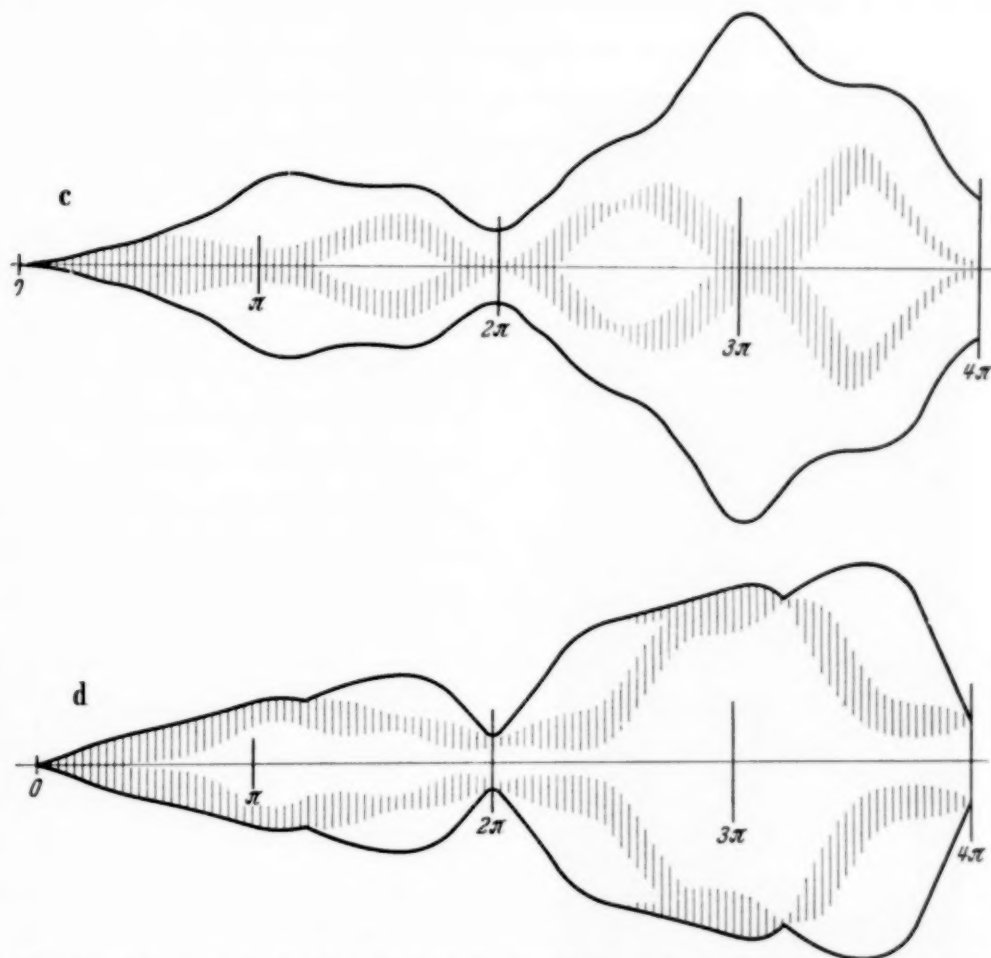


Fig. 3 c und d. Schematische Darstellung der in beiden Spektren durch Liniensteuerung auftretenden Aufhellzonen

verschieben. Dabei handelt es sich um einen ähnlichen Vorgang, wie er bei der Übersteuerung von Kathodenstrahlröhren beobachtet worden ist, wobei ebenfalls bestimmte Phasen des Elektronenstrahls, nämlich die durch Aufprall auf die Platten ausgeblendeten Phasen und die hierdurch hervorgerufenen Dunkelzonen mit wachsendem Laufzeitwinkel schraubenförmig durch das Spektrum wandern¹⁾. Theoretisch lassen sich die Stellen maximaler und minimaler Schreibgeschwindigkeit aus den verschiedenen Wurzeln erfassen, die man durch Nullsetzen des Differentialquotienten der Gleichung (4) erhält.

¹⁾ H. E. Hollmann, ZS. f. Hochfr. u. Elektr. Akustik **52**, 125, 1938; ZS. f. techn. Phys. **20**, 80, 1939.

III. Experimentell gewonnene unharmonische Inversionsspektrogramme.

Um die praktische Anwendung der elektronenoptischen Spektralanalyse an einem Beispiel zu zeigen, wurde ein Magnetfeldsender untersucht, der auf die in Fig. 1 schematisch dargestellte Weise mit dem Inversionsspektrographen in Verbindung stand. Die Länge des von der vierteiligen Magnet-

feldröhre ausgehenden Parallel-drahtsystems war so gewählt, daß der von diesem und der Röhre gebildete Primärkreis neben der Grundwelle λ_1 in der dritten, im Anfachungsbereich liegenden Oberwelle λ_3 schwingen konnte. Der von der Brücke B bis zu den Platten des Spektrographen reichende Sekundärkreis war so lose angekoppelt und so abgestimmt, daß er praktisch nicht auf den Primärkreis zurückwirkte.

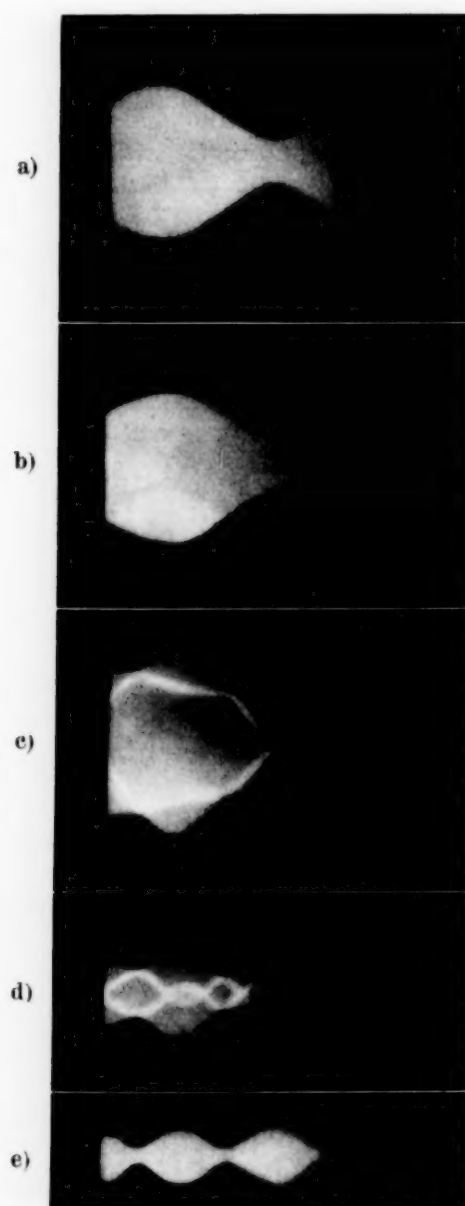


Fig. 4. Mit der in Fig. 1 dargestellten Anordnung gewonnene Inversionsspektren.

- a) Spektrum der Grundwelle von 186 cm Länge.
- b) Spektrum der Grundwelle mit überlagerter dritter Harmonischen.
- c) und d) Doppelspektren.
- e) Spektrum der Oberwelle von 56,5 cm Länge.

Die Fig. 4a zeigt zunächst das Spektrum der Grundwelle λ_1 von 186 cm Länge. Dabei waren die Betriebsgrößen der Magnetfeldröhre optimal so einreguliert, daß sich Schwingungen sehr hoher Ordnungszahl ($z \sim 20$) ergaben ($E_a = 700$ Volt, $H = 1350$ Gauß und $r_a = 0,5$ cm). Unter diesen Umständen sind die Schwingungen sinusförmig und rufen ein gewöhnliches Inversionsspektrum hervor, das sich bei einem Intervall der Strahlgeschwindigkeit von rund 5500 bis 500 Volt (3000 Volt Gleichspannung mit überlagerter Wechselspannung von 2500 Volt Scheitelwert) gemäß der Beziehung:

$$\varphi_1 = \frac{l_{\text{eff}} \cdot \pi}{\lambda \sqrt{E_a}} \cdot 10^3$$

über Laufzeitwinkel von $0,8$ bis $2,6\pi$ erstreckt. Dabei ist durch Einführung der effektiven Plattenlänge l_{eff} an Stelle der wirklichen Plattenlänge l_p der Wirkung der Streufelder angenähert Rechnung getragen¹⁾.

Werden nun die maßgeblichen Betriebsgrößen der Magnetfeldröhre in der Weise verändert, daß sich allmählich sinkende Ordnungszahlen z ergeben, ohne daß die Abstimmung des Außenkreises berührt wird, so zeigen sich der Reihe nach die Spektren b bis e , welche offensichtlich ganz verschiedene Anfachungszustände widerspiegeln. Um die Vorgänge möglichst anschaulich zu erläutern, betrachten wir zunächst das bei $z = 2$ auftretende Grenzspektrum (e), welches von der dritten Oberwelle λ_3 des Paralleldrahtkreises allein herrührt, die zu $56,5$ cm Länge gemessen wurde. Während sich das Grundwellenspektrum (a) im ganzen fast nur über ein einziges Maximum der Inversionsfunktion erstreckt, entfallen auf denselben Spannungsmodellungsbereich des Spektrographen bei dieser kurzen Welle $3\frac{1}{2}$ Maxima. Wegen der einseitigen Beschwerung der Paralleldrähte mit der Röhrenkapazität stehen Grund- und Oberwelle nicht genau im Verhältnis $3:1$, sondern im Verhältnis $3,3:1$ zueinander.

Der Übergang von der Grundwelle zur Oberschwingung findet nun aber nicht unvermittelt oder über ein schwingungsfreies Zwischengebiet hinweg statt, sondern zwischen den betrachteten Grenzfällen zeigen sich die Spektren (b) bis (d), welche beim Durchlaufen der Ordnungszahlen von 20 bis 2 zum Teil sprunghaft, zum Teil kontinuierlich ineinander übergehen.

Das Spektrum (b) unterscheidet sich von dem harmonischen Spektrum (a) der Grundschwingung durch eine Verformung und zwar hauptsächlich durch eine Verschiebung nach größeren Laufzeitwinkeln. Dies läßt auf Grund der vorhergehend entwickelten Theorie auf unharmonische Verzerrungen der Senderspannung schließen. Um das Spektrum zu analysieren,

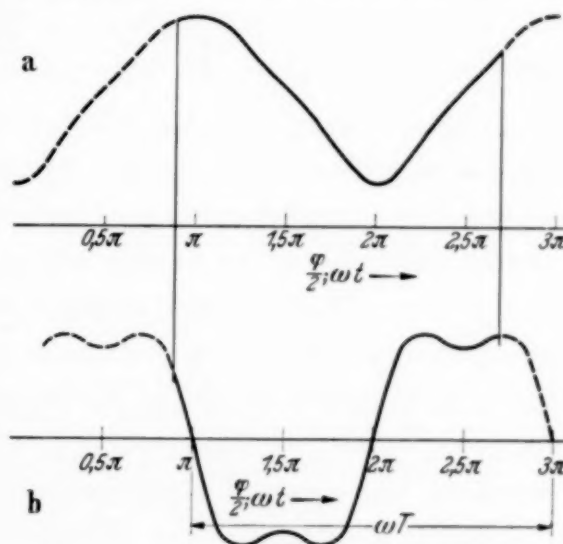


Fig. 5. Analyse des Spektrums in Fig. 4b.

- a) Umwandlung der Randkurve in eine periodische Funktion durch Division durch den Laufzeitwinkel φ .
- b) Spannungsszillogramm als Ableitung der Kurve a).

¹⁾ H. E. Hollmann u. A. Thoma, Elektr. Nachrichten-Technik **15**, 145, 1938; H. E. Hollmann, ebenda, S. 241.

ist in Fig. 5a die durch Division durch q in eine periodische Funktion umgewandelte Randkurve und in Fig. 5b deren graphisch konstruierte Ableitung wiedergegeben. Die ausgezogenen Kurvenstücke entsprechen genau dem Experiment, während die punktierten Teile extrapoliert sind. Die differenzierte Kurve b ist unmittelbar das Zeitoszillogramm der Sender-spannung, deren Fourier-Zerlegung eine dritte Harmonische von 27% Amplitude der Grundwelle ergibt.

Bei weiterer Verminderung der Ordnungszahl z entstehen die beiden Doppelspektren (c) und (d) in Fig. 4, in denen auf den ersten Blick die Oberschwingung der Paralleldrähte sehr stark hervortritt, ohne daß sich zunächst in Bild (c) die Anfachung für die Grundwelle merklich verschlechtert. Der Sender schwingt jetzt also gleichzeitig auf den beiden oben angegebenen Wellen von 186 und 56,5 cm Länge.

Vergleicht man zunächst das erste Doppelspektrum (c) mit den beiden Spektren der Grund- und Oberwelle allein, so erkennt man, daß das verwickelte Bild durch eine einfache Superposition der beiden einzelnen Spektren entsteht und zwar in der Weise, daß sich das Oberwellenspektrum in zwei gleichbleibende Teile auflöst, welche sich über den beiden Randkurven des Grundwellenspektrums als Abszissen erstrecken. Um diese Zusammensetzung genauer zu veranschaulichen, sind in der Fig. 6a die beiden Teilspektren, durch verschiedene Schraffur gekennzeichnet, übereinander gezeichnet. Gleichzeitig ist die empirisch ermittelte Eichung der Abszisse in Anodenspannungen sowie in daraus errechneten Laufzeitwinkeln angegeben. Dasselbe gilt hinsichtlich des zweiten Doppelspektrums (d), nur mit dem Unterschied, daß bei diesem die Amplitude der Grundwelle auf ein Drittel gesunken ist, wie die zeichnerische Rekonstruktion in Fig. 6b erkennen läßt. Diese Beobachtung zeigt deutlich, daß die durch die Spektren verlaufenden Hell- oder Liniensteuerzonen, die in den vorliegenden Beispielen fast als scharfe Linien erscheinen, den einander zugekehrten Randkurven der um die Grundwellenauslenkung auseinandergerückten Oberwellenspektren entsprechen. Während die äußeren Randkurven demnach durch einfache Addition der Beträge der von beiden Frequenzen herrührenden Ablenkungen entstehen, gehen die „inneren Randkurven“ aus der Subtraktion der beiden Beträge hervor.

Auf Grund dieser einfachen Deutung sind wir erstens in der Lage, über die Laufzeitwinkel sogleich das Verhältnis der beiden Frequenzen abzugreifen. Zu diesem Zweck müssen wir davon ausgehen, daß sich die Laufzeitwinkel für Grund- und Oberwelle umgekehrt wie die beiden Wellen-

längen verhalten. Kennen wir infolgedessen die Grundwelle, so brauchen wir nur den Abstand $\Delta\varphi_1$ von zwei oder allgemein von p Maxima oder

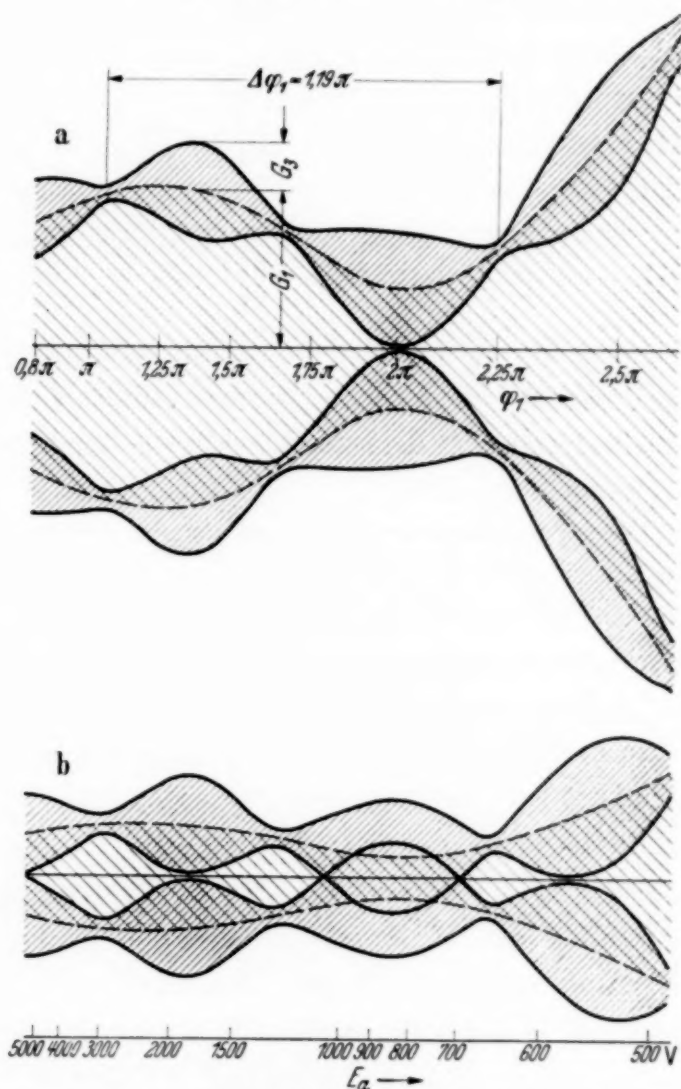


Fig. 6. Rekonstruktion der beiden Doppelspektren in Fig. 4c und d sowie Eichung des Abszissenmaßstabes in Anodenspannungen und Laufzeitwinkeln.

||||| Oberwellenspektren. ||||| Grundwellenspektren.

Minima der Oberschwingung abzugreifen, um das gesuchte Frequenzverhältnis aus der Formel:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_n} = \frac{2\pi}{\Delta\varphi_1} \cdot p$$

zu gewinnen. Im oberen Spektrum der Fig. 6 liegen z. B. zwei Minima der Oberschwingung um $\Delta\varphi_1$ gleich $1,19\pi$ auseinander und damit ergibt sich:

$$\lambda_1/\lambda_3 = 3,36,$$

was mit dem unmittelbar gemessenen Wert 3,3 gut übereinstimmt.

Zweitens können wir aus den bekannten Ablenkgesetzen auch das Amplitudenverhältnis ermitteln. Sind die Gesamtausschläge, welche Grund- und Oberwelle hervorbringen, G_1 und G_3 , so gelten hierfür die an anderer Stelle abgeleiteten Formeln¹⁾:

$$G_1 = \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_1}{\omega_1^2} \sqrt{2(1 - \cos \varphi_1 - \varphi_1 \sin \varphi_1) + \varphi_1^2 \left[1 + 2 \left(\frac{L}{l} + \frac{L^2}{l^2} \right) (1 - \cos \varphi_1) \right]}$$

und:

$$G_3 = \frac{e}{m} \frac{\mathfrak{E}_3}{\omega_3^2} \sqrt{2(1 - \cos \varphi_3 - \varphi_3 \sin \varphi_3) + \varphi_3^2 \left[1 + 2 \left(\frac{L}{l} + \frac{L^2}{l^2} \right) (1 - \cos \varphi_3) \right]}.$$

Zusammengehörige, d. h. auf derselben Ordinate abgegriffene Werte G_1 und G_3 ergeben demnach für das Amplitudenverhältnis beider Schwingungen, wenn gleichzeitig der für die benutzte Röhre geltende Wert $L/l = 1,9$ und $\varphi_3 = 3,3 \varphi_1$ eingesetzt wird:

$$\frac{\mathfrak{E}_3}{\mathfrak{E}_1} = 10,8 \frac{G_3}{G_1} \sqrt{\frac{1 - \cos \varphi_1 - \varphi_1 \sin \varphi_1 + \varphi_1^2 (6 - 5,5 \cos \varphi_1)}{1 - \cos 3,3 \varphi_1 - 3,3 \varphi_1 \sin 3,3 \varphi_1 + 10,8 \varphi_1^2 (6 - 5,5 \cos 3,3 \varphi_1)}}. \quad (10)$$

Am einfachsten errechnet sich dieses Verhältnis aus dem Spektrum der Fig. 4c bzw. Fig. 6a bei $\varphi_1 = 2\pi$, weil hier die innere Randkurve bis zur Abszissenachse heruntergeht, so daß $G_1 - G_3 = 0$ oder $G_1 = G_3$ wird. In diesem Fall liefert die Gleichung (10):

$$\mathfrak{E}_3/\mathfrak{E}_1 = 0,95 \simeq 1,$$

während man für das zweite Doppelspektrum (Fig. 4d bzw. Fig. 6b):

$$\mathfrak{E}_3/\mathfrak{E}_1 \simeq 3$$

erhält. In den beiden untersuchten Fällen gehorcht die vom Magnetfeldsender gelieferte Spannung also den Formeln:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 (\sin 1,01 \cdot t \cdot 10^9 + \sin 3,36 \cdot t \cdot 10^9)$$

bzw.

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 (\sin 1,01 \cdot t \cdot 10^9 + 3 \sin 3,36 \cdot t \cdot 10^9).$$

Im letzten Fall ist der Grundwelle von 186 cm Länge also eine selbständige Oberwelle von 3,3facher Frequenz und der dreifachen Amplitude überlagert.

Nach der hier entwickelten Methode lassen sich derartige Doppelspektren freilich nicht analysieren, weil das durch den Außenkreis des Senders bestimmte Frequenzverhältnis nicht ganzzahlig ist oder in bezug auf das Spektrum gesagt, weil sich die Ablenkvorgänge nicht innerhalb

¹⁾ H. E. Hollmann u. A. Thoma, Elektr. Nachr.-Techn. **15**, 145, 1938; H. E. Hollmann, ebenda, S. 241.

einer Periode der Grundwelle bzw. des Abszissenmaßstabes wiederholen. Infolgedessen läßt sich auch keine feste Phasenbeziehung zwischen beiden Schwingungen definieren, so daß auch die exakte theoretische Interpretation der „inneren Randkurven“ aus den ωt_0 -Kurven auf große Schwierigkeiten stößt. An sich gelangt man zu einem exakten Bild, wenn man das Quersfeld entsprechend den beiden obigen Gleichungen ansetzt, muß dann die Berechnung der einzelnen ωt_0 -Kurven aber soweit vornehmen, bis eine volle Periodizität erzielt wird. Das bedeutet bei dem vorliegenden Frequenzverhältnis von

$$\omega_3/\omega_1 = 3,3 = 33/10,$$

daß die Rechnung über zehn volle Perioden der Grundschiwingung ausgedehnt werden müßte, damit sich sowohl die äußeren als auch die inneren Randkurven einwandfrei als Einhüllende ergeben. Ohne diese umfangreiche Rechnung im einzelnen durchzuführen, erkennt man jedoch auch so, daß die Entstehung der inneren Randkurven grundsätzlich auf die an Hand der Fig. 3 gezeigte Linienstreuung zurückzuführen ist, nur daß die Hellzonen wegen des kontinuierlich fortschreitenden Phasenwinkels zwischen beiden Spannungen sehr viel schärfer abgegrenzt sind als es bei Oberschwingungen mit ganzzahligem Frequenzverhältnis der Fall ist.

Es würde zu weit führen, noch weitere Zwischenspektren wiederzugeben und zu untersuchen, die sich bei willkürlicher Veränderung der zahlreichen Betriebsparameter des Magnetfeldsenders, wie z. B. bei Verstimmung des Außenkreises oder bei einer Drehung der Röhre im Magnetfeld usw. in mannigfaltigen Formen zeigen. Die angeführten Beispiele mögen daher genügen, um klarzulegen, auf welche Weise der Inversionsspektrograph Einblicke in ultrahochfrequente Vorgänge gibt.

Die Genauigkeit der elektronenoptischen Spektralanalyse hängt neben der Zeichnungsschärfe des Kathodenstrahls in erster Linie davon ab, wie genau man die Eichung der Abszisse in Laufzeitwinkeln vornehmen kann, wobei die Streufelder eine wichtige Rolle spielen. Wenn man ihren Einfluß bis zu einem gewissen Grade auch durch Ersatz der Plattenlänge durch den effektiven Wert erfassen kann, so erfordert die genaue Analyse die sorgfältige Einführung der beiderseitigen Streufelder sowohl in ihrer tatsächlichen Ausdehnung als auch nach ihrer Konfiguration, wie an anderer Stelle eingehend nachgewiesen ist¹⁾. Da die Theorie der Spektralanalyse hierdurch außerordentlich verwickelt wird, wird man praktisch danach trachten, die

¹⁾ H. E. Hollmann u. A. Thoma, Elektr. Nachr.-Techn. **15**, 145, 1938; H. E. Hollmann, ebenda, S. 241.

Streufelder durch Wahl eines möglichst großen Feldformats, d. h. kleiner Plattenabstände bei langen Platten vernachlässigbar klein zu gestalten. Auch die Austrittsverschiebung, die bei der hier benutzten Spektralröhre merklich ins Gewicht fällt, wird man durch Wahl eines hinreichend langen Strahlzeigers zu eliminieren trachten.

An sich besteht die Möglichkeit, die Spektralanalyse durch Verlängerung der Verweilzeit der Strahlteilchen im Quersfeld in das Gebiet sehr viel niedrigerer Frequenzen auszudehnen. Hierzu stehen grundsätzlich zwei Mittel zur Verfügung, nämlich erstens das Aufwickeln des Elektronenstrahls in einem konstanten magnetischen Hilfsfeld und zweitens die Verwendung langsamer Ionenstrahlen.

Zusammenfassung. Der an anderer Stelle beschriebene Inversionspektrograph wird auf die Möglichkeit untersucht, das von ihm erzeugte Spektrum auf die in einem ultrahochfrequenten Quersfeld enthaltenen Oberwellen hin zu analysieren. Zu diesem Zweck werden die Quersteuerformeln für ein unharmonisches, durch eine allgemeine Fourier-Reihe dargestelltes Quersfeld zunächst ohne und dann mit Berücksichtigung der Austrittsverschiebung aufgestellt. Anschließend wird der umgekehrte Weg aufgezeigt, auf welchem sich das Zeitoszillogramm der Steuerspannung aus experimentell gewonnenen Spektralkurven gewinnen läßt. Ferner wird die durch Liniensteuerung bedingte Helligkeitsverteilung innerhalb des unharmonischen Spektrums behandelt.

Zur Veranschaulichung der praktischen Anwendung der elektronenoptischen Spektralanalyse wird ein Magnetfeldsender untersucht, dessen Betriebsparameter in der Weise verändert werden, daß nacheinander verschiedene Schwingungszustände durchlaufen werden. Insbesondere wird gezeigt, wie hierbei der Übergang von der Grundschwingung zur Oberwelle eines geeignet bemessenen Außenkreises zunächst über eine unharmonische Verzerrung der Senderspannung und dann über Doppelwelligkeiten des Senders vor sich geht.

Wenn die Oberwellen nicht in einem ganzzahligen Frequenzverhältnis stehen, verbietet sich die beschriebene Analyse, doch wird gezeigt, wie sich auch in diesem Fall aus den auftretenden Doppelspektren Frequenz und Amplitude der Oberwelle ermitteln läßt.

Über molekulare Assoziation in Ameisen- und Benzoessäure.

Von P. Koteswaram in Waltair (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1938.)

In Fortsetzung der Arbeit des Verfassers über die Essigsäure wurde auch das Raman-Spektrum der Ameisensäure bei verschiedenen Verdünnungen mit Wasser und bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht, ferner das der Benzoessäure bei 200° C in geschmolzenem Zustand, als gesättigte wässrige Lösung und bei Lösung in Benzol. Bei der Ameisensäure wurde bei steigender Verdünnung und bei steigender Temperatur eine Verschiebung des Maximums der C=O-Bande nach höheren Frequenzen beobachtet. Bei der Benzoessäure ist die C=O-Frequenz in wässriger Lösung höher als im geschmolzenen Zustand oder bei Lösung in Benzol. In Analogie mit der Essigsäure und mit gewöhnlichem und schwerem Wasser ist zu schließen, daß die Moleküle bei der reinen Flüssigkeit assoziiert sind und bei Auflösung in einem polaren Lösungsmittel, wie Wasser, und bei Erwärmung in niedrigere Polymere zerfallen. Schließlich wird gezeigt, daß die bei der Ameisensäure beobachteten Änderungen nicht der Bildung eines Hydrates zugeschrieben werden können, wie es von einigen Forschern behauptet wird.

1. *Einleitung.* Die Assoziation, eine Erscheinung, die bei einer großen Zahl von Stoffen auftritt, wurde von vielen Forschern und auf mannigfaltige Art und Weise untersucht. Alle früheren Arbeiten über dieses Thema stützten sich auf physikochemische Daten, wie Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, elektrische Leitfähigkeit und dergleichen mehr. Um das anomale Verhalten einiger Substanzen zu erklären, mußte man fordern, daß sie assoziiert seien, d. h. daß ihre Moleküle nicht einzeln bleiben, sondern sich zu Gruppen aneinanderlagern. Sehr augenfällige Beispiele von solchen assoziierten Substanzen sind Wasser und die Fettsäuren.

Nach der Entdeckung des Raman-Effektes zeigte sich, daß sich dieser gut zur Untersuchung der Assoziation dieser Flüssigkeiten und des daraus folgenden Verhaltens in Lösungen und bei wachsenden Temperaturen eignet. Die Frequenz- und Intensitätsänderungen der hauptsächlichlichen Raman-Linien wurden untersucht und durch Änderung des Assoziationszustandes der Moleküle erklärt. Ramakrishna Rao war der erste, der auf solche Weise das Verhalten des Wassers erklärte¹⁾. Er untersuchte die Strukturänderung der Wasserbande bei Lösungen und bei verschiedenen Aggregatzuständen und forderte die Existenz von drei verschiedenen Wasserpolymeren H_2O , $(H_2O)_2$ und $(H_2O)_3$. Die gleiche Methode wurde kürzlich

¹⁾ I. Ramakrishna Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) 92, 496, 1931.

von Ramakrishna Rao und dem Verfasser¹⁾ auf das schwere Wasser angewandt und die gleichartigen Änderungen seiner Raman-Bande der Existenz von drei Sorten Molekülen in schwerem Wasser zugeschrieben, nämlich D_2O , $(D_2O)_2$ und $(D_2O)_3$. Eine ähnliche Untersuchung wurde von Parthasarathy²⁾ und Krishnamurthi³⁾ bei der Ameisen- und der Essigsäure vorgenommen. Beide kamen zu dem Schluß, daß die Ameisen- und die Essigsäure bei Lösung in Wasser Hydrate bilden und daß die beobachteten Frequenzänderungen der C=O-Linien durch die Bildung solcher Hydrate verursacht werden. Parthasarathy schrieb die Änderungen der C=O-Frequenz bei der Essigsäure einer Bildung von Hydraten und die anomale Polarisierung der Linie 189 der molekularen Assoziation zu. Seine Ergebnisse beweisen aber weder diese Hydratbildung noch eine Dissoziation in der Lösung. Um zu entscheiden, ob diese Änderungen einer Hydratation oder einem Zerfall in niedrigere Polymere zuzuschreiben sind, unternahm der Verfasser eine Untersuchung des Verhaltens der Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen in Wasser, bei Lösung in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und bei verschiedenen Temperaturen. Die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse⁴⁾ brachten die endgültige Entscheidung, daß die beobachteten Änderungen der Existenz von bei niedrigeren Temperaturen stark assoziierten Molekülen der Essigsäure zuzuschreiben sind, die bei Lösung in Wasser und bei Temperaturerhöhung in weniger assoziierte Gebilde zerfallen. Bei Lösung in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, ist keinerlei Änderung des Assoziationszustandes der Moleküle zu beobachten, ein Ergebnis, das auch durch frühere physikochemische Resultate bestätigt wird. Der Verfasser setzte nun diese Untersuchungen fort und studierte die Ameisen- und die Benzoesäure auf ihre Assoziationseigenschaften.

2. *Experimentelles.* Die Ameisensäure wurde einige Male im Vakuum destilliert, benutzt wurde das letzte Destillat. Die Photographie des Raman-Spektrums der reinen Säure und ihrer Lösungen geschah mit einer gewöhnlichen Woodschen Anordnung mit einem Mantel, der das Natriumnitratfilter enthielt, welches durch Noviolglas von Corning geschützt wurde. Zur Untersuchung des Temperatureffektes wurde die Säure in Vakuum gebracht und 100° heißes Wasser um sie zirkulieren gelassen. Eine eingehende Beschreibung der Apparatur wurde in einer früheren Arbeit gegeben⁵⁾.

¹⁾ I. Ramakrishna Rao u. P. Koteswaram, *Nature* **141**, 331, 1938. — ²⁾ S. Parthasarathy, *Ind. Journ. of Phys.* **6**, 287, 1931. — ³⁾ P. Krishnamurthi, *ebenda* **6**, 367, 1931. — ⁴⁾ P. Koteswaram, *ZS. f. Phys.* **110**, 118, 1938. — ⁵⁾ I. Ramakrishna Rao u. P. Koteswaram, *Ind. Journ. of Phys.* **12**, 63, 1938.

Die benutzte Benzoesäure war ein reines Präparat von Merck und wurde außerdem noch durch Kochen mit Natriumcarbonat und Fällung der Säure aus der filtrierten Lösung gereinigt. Der ausgefällte Niederschlag wurde einige Male sorgfältig ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die trockene Substanz wurde dann in ein senkrechtes Rohr, das oben ein durchsichtiges Fenster hatte, gebracht, und das Rohr ausgepumpt und verschlossen. Das Rohr wurde dann schwarz gestrichen, wobei Fenster für das einfallende und das gestreute Licht ausgespart wurden, und in eine senkrecht montierte, elektrische Heizvorrichtung gesteckt, die das Rohr, einschließlich des oberen Fensters, vollständig umschloß. Die Temperatur konnte auf jedem gewünschten Wert gebracht werden, indem man den Strom im Heizer passend einstellte. Zur Beleuchtung der geschmolzenen Substanz diente eine Heräus-Lampe senkrechter Konstruktion. Ein senkrecht montierter Kondensor konzentrierte das Licht des Bogens auf das Rohr. Er war mit einer Mischung von Natriumnitrat- und Diamantfuchsinlösung¹⁾ gefüllt, die von Zeit zu Zeit nachgefüllt wurde. Das gestreute Licht wurde dann mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas auf den Spalt des Spektrographen reflektiert.

Die Benzoesäure ist bei gewöhnlichen Temperaturen nur schlecht in Wasser löslich, dagegen sehr leicht bei höheren Temperaturen. Um die Lösung der Säure in Wasser zu untersuchen, war es deshalb notwendig, sie fast gesättigt bei hoher Temperatur zu verwenden. Die Säure wurde wieder in ein senkrechtes Rohr gebracht, eins der Art, wie sie bei der geschmolzenen Substanz benutzt wurden, und eine kleine Menge Wasser, bei der vorher bestimmt war, daß sie die Substanz bei der gewünschten Temperatur vollständig löste, hinzugefügt. Das Rohr wurde evakuiert, verschlossen und dann in den senkrechten Heizer gesteckt. Der Strom im Heizer war so eingestellt, daß die Temperatur konstant blieb und den gewünschten Wert annahm, und es zeigte sich, daß die ganze Substanz gelöst wurde und zur Untersuchung eine klare Lösung übrigblieb. Die Substanz zeigte sowohl in geschmolzenem Zustand wie auch bei Lösung in Wasser ein ziemlich starkes Kontinuum, das aber durch den senkrechten Kondensor, der die Mischung von Natriumnitrat und Diamantfuchsinlösung enthielt, stark vermindert werden konnte. Es zeigte sich, daß sehr lange Expositionszeiten von zwei bis drei Tagen erforderlich waren, um die

¹⁾ Diamantfuchsin ist ein karminroter Farbstoff und wurde benutzt, um die Linie 4046 Å des Quecksilberbogens und die auf ihrer violetten Seite gelegenen Linien abzufiltern und das Kontinuum im Bereich von 4358 Å bis 4916 Å zu klären.

schwachen C=O-Linien der Säure hervorzubringen. Die Lösung der Benzoesäure in Benzol wurde in einem gewöhnlichen Woodschen Rohr mit einem Mantel für das Filter untersucht.

3. *Raman-Frequenzen der Ameisensäure.* Das Raman-Spektrum der Ameisensäure wurde untersucht von Ganesan und Venkateswaran¹⁾, Dadiou und Kohlrausch²⁾, Parthasarathy³⁾, Kohlrausch, Köppl und Pongratz⁴⁾, C. S. Venkateswaran⁵⁾ und Gupta⁶⁾. C. S. Venkateswaran und Gupta scheinen dieselben Werte erhalten zu haben, wie sie Parthasarathy angibt und deshalb sind nur dessen Ergebnisse zusammen mit den der anderen Autoren und denen des Verfassers in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Raman-Frequenzen der Ameisensäure.

Ganesan und Venkateswaran	Parthasarathy	Kohlrausch, Köppl und Pongratz	Verfasser
196	189 ± 80	200 ± 50	178
449	—	—	—
690	673	675	683
857	859	706	—
1052	1050	1059	1050
1223	1200	1201	1210
1400	1398	1396	1400
1694	1672	1657 ± 4	1702
—	1724	1728	—
2957	2963	2957	2960

Wie bei der Essigsäure sind auch bei der Ameisensäure die Linien sehr breit, und ihre Frequenzen lassen sich am besten durch graphische Interpolation der mikrophotometrischen Kurven bestimmen, da es sehr schwierig ist, die Maxima breiter Linien bei mikrometrischen Messungen festzulegen. Die Werte des Verfassers wurden also auch durch dieses Verfahren gewonnen. Der Wert 1702 für das Maximum der C=O-Bande, der höher liegt als die Werte der anderen Autoren, rührt wahrscheinlich daher, daß die vom Verfasser benutzte Säure nicht hundertprozentig rein war, sondern zu 95% in Wasser gelöst war. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn nach der Aufnahme

¹⁾ A. S. Ganesan u. S. Venkateswaran, Ind. Journ. of Phys. **4**, 196, 1929. — ²⁾ A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. f. Chem. **52**, 220, 1929; **55**, 379, 1930. — ³⁾ S. Parthasarathy, Ind. Journ. of Phys. **6**, 287, 1931. — ⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl u. A. Pongratz, ZS. f. phys. Chem. (B) **21**, 242, 1933. — ⁵⁾ C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. of Sc. **2 A**, 615, 1935. — ⁶⁾ J. Gupta, Ind. Journ. of Phys. **10**, 117, 1936.

der Verschluß des die Säure enthaltenden Rohres geöffnet wurde, eine leichte Explosion durch Verbrennung von Kohlenstoffmonoxyd, das sich gebildet hatte, stattfand, und es wurde eine Konzentration der Säure im Rohr von 95% gefunden.

4. *Raman-Frequenzen der Benzoesäure.* Die Raman-Spektren dieser Substanz wurden von Dadiou und Kohlrausch¹⁾ an Lösungen in Alkohol, Äther und Benzol, und von Kohlrausch, Köppl und Pongratz²⁾, sowie von Thatte und Ashedkar³⁾ im geschmolzenen Zustand untersucht. Der Verfasser arbeitete mit der geschmolzenen Säure und mit Lösungen der Säure in Benzol und Wasser. Die geschmolzene Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von 200° C und eine konzentrierte Lösung in Wasser bei einer Temperatur von 140° C untersucht. Zum Vergleich seien noch die Ergebnisse an einer Lösung von Natriumbenzoat in Wasser angegeben. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einiger Autoren, wie sie unter den verschiedenen Bedingungen erhalten wurden.

Tabelle 2. Raman-Frequenzen der Benzoesäure.

Dadiou und Kohlrausch			Kohlrausch, Köppl und Pongratz	Thatte und Ashedkar	Verfasser			
Alkohol	Äther	Benzol	Geschmolzen	Geschmolzen	Geschmolzen	Wasser	Benzol	Natriumbenzoatlösung
174	171	—	179	186	—	—	—	—
—	—	—	415	418	—	405	405	405
617	612	606	617	617	610	610	605	610
696	—	—	—	—	—	—	692	—
780	783	794	785	795	—	776	776	780
—	—	—	—	—	849	849	851	849
—	956	—	—	—	—	—	—	—
1002	994	995	997	1006	998	998	991	998
—	—	—	1022	—	—	1010	1010	1010
—	—	—	1108	—	—	—	—	—
1198	—	1181	1156	1178	—	—	1198	1192
1272	1271	1289	1268	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1400
—	—	—	—	—	—	—	1489	1489
1602	1603	1596	1599	1604	1602	1602	1602	1602
1689	1716	1648	1650	1648	1654	1728	1654	1650
—	—	—	1732	1687	—	—	—	—
3070	3074	3061	3073	3044	3065	3065	3065	3065

¹⁾ A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. f. Chem. **52**, 220, 1929; **55**, 379, 1930. — ²⁾ K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl u. A. Pongratz, ZS. f. phys. Chem. (B) **21**, 242, 1933. — ³⁾ V. N. Thatte u. D. Y. Ashedkar, ZS. f. Phys. **100**, 456, 1936.

Einige von den schwachen Linien, die die geschmolzene oder in Wasser gelöste Benzoesäure gibt, konnte der Verfasser nicht bekommen, denn schon für die vergleichsweise stärkeren Linien waren sehr lange Expositionszeiten erforderlich, um einigermaßen genügende Intensitäten zu erhalten. Beim Vergleich der Spektren von Benzol und Benzoesäure fallen folgende Einzelheiten auf:

1. Die Linien 601, 991 und 1600 des Benzols sind zu größeren Wellenlängen verschoben, d. h. ihre Frequenz nimmt bei der Säure zu. Das Dublett 1585 und 1600 wird in der Säure einfach, die Komponente 1585 verschwindet.

2. Die Linie 1600, die im Benzol sehr schwach und als Dublett auftritt, ist bei der Säure stärker und einfach. Ihre Intensität beträgt ungefähr 7 im Vergleich zu 10 der Linie 991.

3. Die Linie 776 besitzt bei der Säure größere Intensität als in Benzol. Ein Vergleich der Lösungen von Benzoesäure und von Natriumbenzoat in Wasser zeigt folgende Erscheinungen:

a) Bei der Salzlösung erscheint bei 1400 eine starke Linie. Bei Benzol ist sie sehr schwach, bei der Säure tritt sie überhaupt nicht auf.

b) Die Intensitäten der Linien 776 und 849 kehren sich um.

Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit der Assoziation der Säure und damit mit den Änderungen in den Frequenzen der COOH-Gruppe befaßt, sollen die oben erwähnten Änderungen nicht besprochen werden. Die folgenden Abschnitte befassen sich nur mit den Änderungen in den Frequenzen der C=O-Bindung.

5. *Ergebnisse.* Die Raman-Spektren der Ameisensäure wurden aufgenommen bei Konzentrationen von 95, 71 und 47,5% in Wasser. Wie sich zeigte, war es unnötig, Mischungen mit nichtpolaren Lösungsmitteln zu untersuchen, da die frühere Untersuchung bei der Essigsäure ergeben hatte, daß diese Lösungsmittel keinerlei Änderungen verursachen. Wie man in Fig. 1 sieht, besteht bei Lösungen eine deutliche, allmähliche Verschiebung des Maximums der C=O-Bande $\Delta\nu = 1702$ zu höheren Frequenzen. Die anderen Linien bleiben mehr oder weniger unbeeinflußt. An der Linie $\Delta\nu = 189$ konnte der Lösungseffekt nicht untersucht werden wegen des Kontinuums in diesem Bereich und wegen des durch die Quecksilberlinie 4358 verursachten Streulichtes. Das Kontinuum in seiner Gesamtheit wurde ebenfalls bei der Lösung stärker, so daß selbst einige der starken Linien durch das kontinuierliche Spektrum verdeckt wurden. Aus derselben Figur ist zu ersehen, daß bei 100° C die Änderungen nicht so deutlich sind wie im

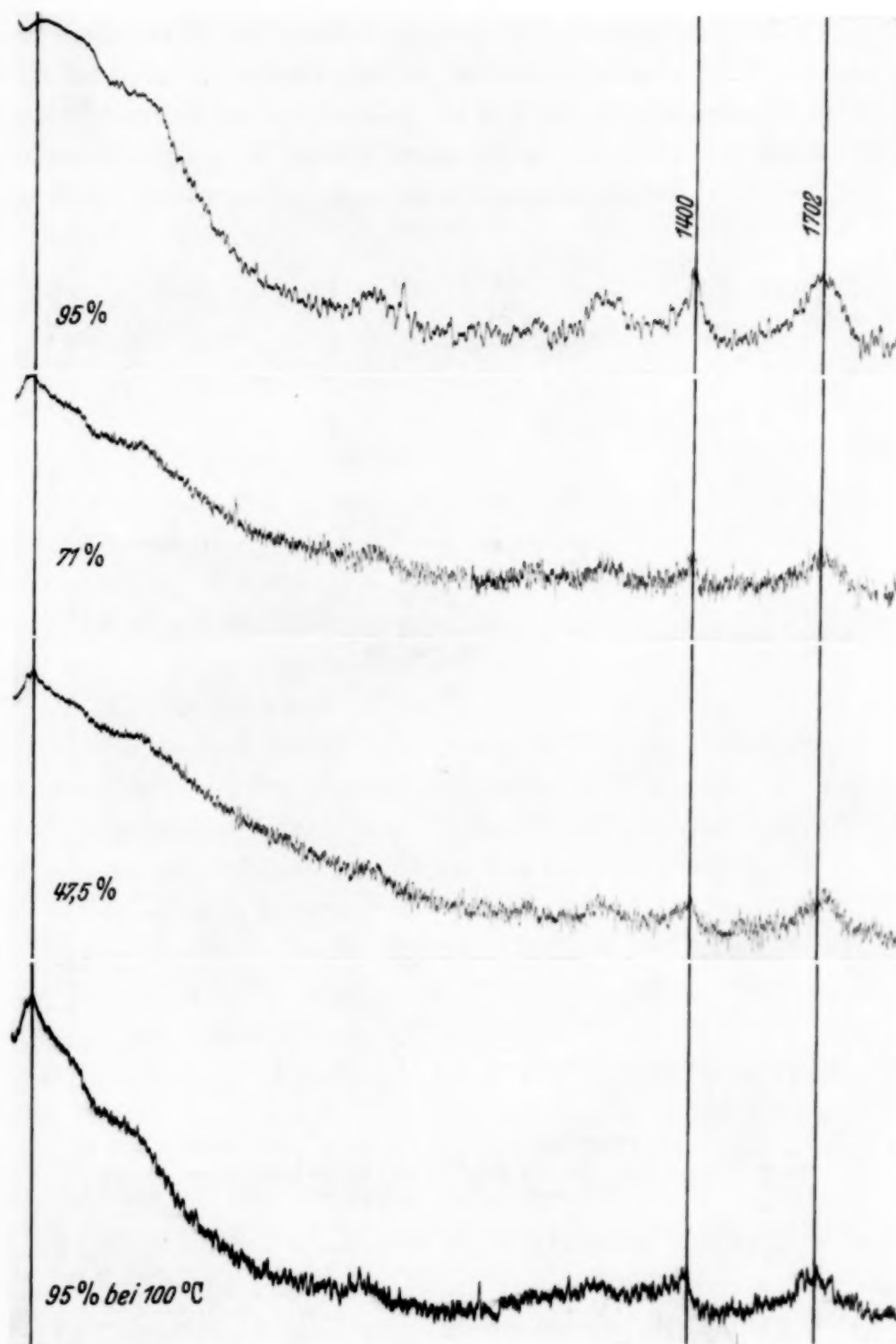


Fig. 1. Raman-Spektrum der Ameisensäure bei verschiedenen Konzentrationen in Wasser und verschiedenen Temperaturen.

Fälle der Essigsäure, indessen zeigt sich eine gewisse Verbreiterung der C=O-Bande, was bedeutet, daß die Intensität der Komponenten mit kleineren Frequenzen abnimmt, die der Komponenten mit größeren Frequenzen zunimmt.

Die Benzoesäure lieferte ähnliche Ergebnisse. Fig. 2 ermöglicht einen Vergleich der Mikrophotometerkurven der geschmolzenen Säure bei 200° C mit der in Wasser gelösten bei 140° C. Man sieht ohne weiteres, daß sich bei der Lösung in Wasser die C=O-Linie zu höheren Frequenzen verschiebt. Die Linie ist trotz langer Expositionszeit sehr schwach und bei Lösung

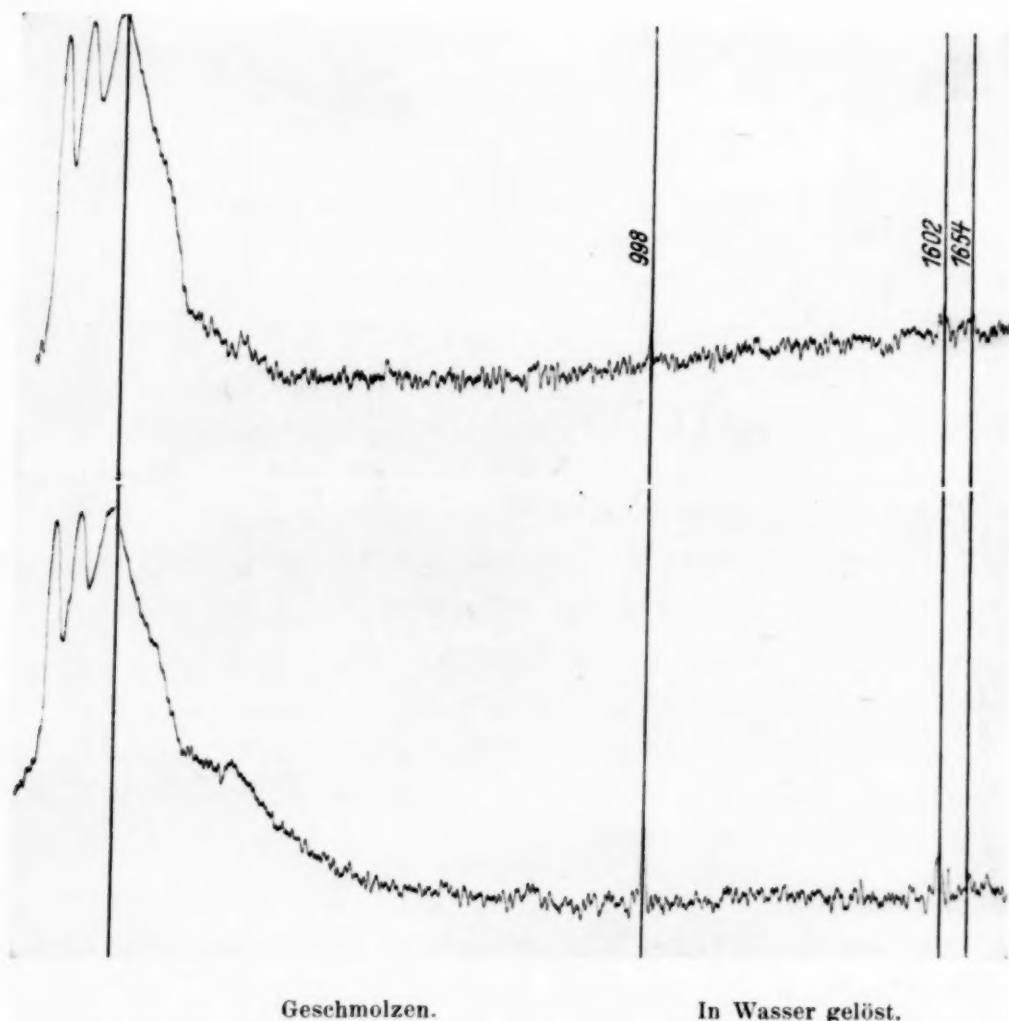
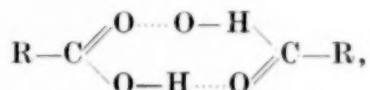


Fig. 2. Raman-Spektrum der Benzoesäure in geschmolzenem Zustand und bei Lösung in Wasser.

in Benzol obendrein noch durch ein intensives Kontinuum weitgehend überdeckt. Indessen läßt sich ihre Existenz bei Lösung in Benzol dennoch feststellen, und man findet, daß ihre Frequenz bei der geschmolzenen Säure die gleiche ist, wie bei Lösung in Benzol.

6. *Diskussion der Ergebnisse.* In der früheren Arbeit des Verfassers über die Essigsäure wurde eine eingehende Diskussion der Entstehung der verschiedenen Frequenzen versucht. Hierin wurde gezeigt, daß die Linien der Fettsäuren bei 1700 durch die C=O-Schwingung verursacht sind und daß gerade diese Bindung durch solche Vorgänge, wie Assoziation, Dissoziation

oder Hydratation die größten Veränderungen erleidet. Wenn sich zwei Moleküle derselben Art assoziieren, so geschieht das in der Weise, daß sich eine Wasserstoffbindung zwischen dem O der C=O-Gruppe und dem H der O-H-Gruppe der benachbarten Moleküle ausbildet, wie es folgende Formel andeutet:



wobei die punktierten Linien die Wasserstoffbindungen bedeuten. Wenn sich eine Wasserstoffbindung bildet, so wie es bei einer Assoziation geschieht, wird die C=O-Bindung schwächer, und die ihr entsprechende Frequenz nimmt ab. Dasselbe geschieht auch bei einer Hydratation. Die Hinzufügung von ein oder mehreren Wassermolekülen erniedrigt die mittlere Frequenz der Gruppe, der sie angelagert werden. Andererseits bricht bei einer Dissoziation die Wasserstoffbindung auf und die C=O-Bindung verfestigt sich, was eine Zunahme der Frequenz für das niedrigere Polymer zur Folge hat.

Die bei Ameisen- und bei Benzoesäure erhaltenen Ergebnisse zeigen bei Lösungen in Wasser eine Verschiebung des Maximums der C=O-Bande, was eine Zunahme der der C=O-Bindung entsprechenden Frequenz bedeutet. Parthasarathy¹⁾ suchte die Verschiebung bei einer 75%igen Lösung von Ameisensäure in Wasser durch die Bildung eines Hydrates HCOOH, H₂O zu erklären. Er schreibt die höhere Frequenz 1724 der C=O-Bindung des Hydrates und die Frequenz 1670 der C=O-Bindung in der reinen Säure zu. Indessen müßte, wie wir bereits sahen, die Hydratation eher zu einer Abnahme als einer Zunahme der Frequenz führen. Einige Tatsachen bei Wasser und bei kristallisierten Salzen mögen diesen Punkt beleuchten: Es ist wohlbekannt, daß die Raman-Bande des Wassers drei Maxima besitzt, ungefähr bei 3200, 3400 und 3600, von denen je eines im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand vorherrscht. Wenn wir vom gasförmigen zum flüssigen und dann zum festen Zustand übergehen, setzen sich die Moleküle zu immer größeren Komplexen zusammen, und je größer der Molekülkomplex ist, um so kleiner ist seine Frequenz. Solch eine Assoziation ist bei Wasser nichts anderes als eine Hydratation, eine Hydratation von Wassermolekülen. In gleicher Weise hat sich gezeigt, daß in schwerem Wasser die Maxima bei 2394, 2534 und 2674 liegen, die man entsprechend den (D₂O)₃-, den (D₂O)₂- und den D₂O-Molekülen zuschreibt. Ein typisches Beispiel für eine bestimmte Abnahme der zu beobachtenden

¹⁾ S. Parthasarathy, Ind. Journ. of Phys. 6, 287, 1931.

Frequenz mit zunehmender Hydratation ist das LiNO_3 . Gerlach¹⁾ gibt folgende Werte für die Nitratfrequenz mit steigender Menge Kristallwasser an:

LiNO_3 (Anhydrid)	1086
$\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{O})$	1073
$\text{LiNO}_3 \cdot 3 (\text{H}_2\text{O})$	1055

Außerdem mögen auch noch folgende Beispiele unsere Behauptung beweisen²⁾:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 (\text{H}_2\text{O})$	1052,9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 (\text{H}_2\text{O})$	1044,4
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Anhydrit)	1054
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 (\text{H}_2\text{O})$	1054
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 (\text{H}_2\text{O})$	1044

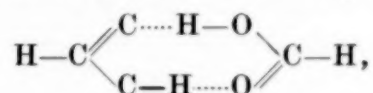
Hieraus sieht man, daß die Zunahme des Kristallwassers mit einer Abnahme der mittleren Frequenz verknüpft ist und daß es somit unplausibel erscheint, die Frequenzerhöhung einem Hydrat zuzuschreiben. Darüber hinaus verschiebt sich die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz *allmählich* und springt nicht plötzlich bei einer Konzentration von 75%, bei der die Bildung des Hydrates vermutet wird, auf einen höheren Wert und bleibt dann konstant. Nach Parthasarathy müßte man diese allmähliche Zunahme einer fortwährend steigenden Hydratation zuschreiben, d. h. einer Anlagerung von immer mehr H_2O -Molekülen an das HCOOH , eine Annahme, die durch kein anderes Experiment bestätigt wird.

Bei einem Vergleich der mit Ameisen- und mit Benzoesäure erhaltenen Ergebnisse mit den bei der Essigsäure erhaltenen und den früheren Ergebnissen bei gewöhnlichem und schwerem Wasser sieht man ohne weiteres, daß sich alle die beobachteten Änderungen ähnlich sind. Wie bei der Essigsäure besteht auch bei der Ameisen- und bei der Benzoesäure, wenn man sie in Wasser auflöst, eine allmähliche Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz. Bei höheren Temperaturen zeigt die Ameisensäure eine Verbreiterung der $\text{C}=\text{O}$ -Bande, was eine Verminderung der Intensität der Komponenten mit niedrigerer und ein Anwachsen der Intensität der Komponenten mit höherer Frequenz bedeutet, ein Verhalten, das den bei Essigsäure, bei gewöhnlichem und bei schwerem Wasser erhaltenen Resultaten entspricht. Daher läßt sich in allen diesen Fällen vermuten, daß bei diesen Substanzen ein Aufbrechen der höheren Polymere in niedrigere stattfindet, wenn sie in dem polaren

¹⁾ W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930. — ²⁾ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1931.

Lösungsmittel Wasser gelöst oder wenn sie erwärmt werden. Die höhere Frequenz gehört zu dem niedrigeren Polymer, die Zunahme ihrer Intensität bei größeren Verdünnungen oder bei höheren Temperaturen zeigt dessen Überwiegen unter diesen Bedingungen. Bei nichtpolaren Lösungsmitteln bleibt die Frequenz und die Intensitätsverteilung in der C=O-Bande ungeändert, was bedeutet, daß hier keine Molekülaggregationen aufbrechen.

7. *Weitere Hinweise für die Existenz der Assoziation.* Mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethode zeigten Pauling und Brockway¹⁾, daß ein Dimer der Essigsäure existiert, welches die folgende Gestalt besitzt:



was mit physikochemischen Hinweisen auf die Assoziationerscheinung in Einklang steht, die von Jones und Mitarbeitern²⁾ und verschiedenen anderen Physikochemikern stammen.

Neuere Ultrarotuntersuchungen von Bonner und Mitarbeitern richteten sich auf ein Studium der C—H- und der C—D-Banden, um den Wasserstoffbindungseffekt aufzuklären. Bonner und Hofstädter³⁾ teilen die Moleküle mit O—H-Gruppen in drei Klassen, solche, die im ultraroten Spektrum ein scharfes Maximum bei 5700 cm⁻¹ und eine mehr oder weniger diffuse Bande bei 3400 cm⁻¹ zeigen, solche, die keine charakteristische Absorption der O—H-Bande aufweisen und solche, die aus Wasserstoffbindungen aufgebaut sind, sowie die Fettsäuren. Nach ihnen beträgt die normale, ungestörte Schwingungsfrequenz der O—H-Bindung 3700 cm⁻¹, und die Existenz der beiden anderen Klassen ist das Ergebnis von verschiedenen Arten bzw. Graden der Wasserstoffbindung. Die Abwesenheit der charakteristischen O—H-Absorption (3400 cm⁻¹ in der Flüssigkeit) ist benutzt worden, um die Existenz eines aus Wasserstoffbindungen bestehenden Ringes oder einer anderen, O—H-Gruppen enthaltenden Struktur aufzudecken, doch kann die O—H-Frequenz nicht gänzlich verschwinden. Buswell, Dietz und Rodebush⁴⁾ und Badger und Bauer⁵⁾ vermuteten, daß die Frequenzverschiebung gerade genügt, um die C—H- und die O—H-Frequenz bei 300 cm⁻¹ einander zu überlagern. Bonner und Hofstädter untersuchten das Spektrum des Ameisendampfes bei Temperaturen

¹⁾ L. Pauling u. L. C. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sc. **20**, 336, 1934.

— ²⁾ H. C. Jones, Nature of Solution, D. van Nostrand & Co., 1917. —

³⁾ L. G. Bonner u. R. Hofstädter, Journ. Chem. Phys. **6**, 531, 1938.

— ⁴⁾ A. M. Buswell, V. Dietz u. W. H. Rodebush, Journ. Chem. Phys. **5**,

841, 1937. — ⁵⁾ R. M. Badger u. S. H. Bauer, Journ. Chem. Phys. **5**, 501, 839, 1937.

von 25 und 139⁰ C und beobachteten eine bestimmte Verschiebung der O—H-Bande von 3,25 μ (3080 cm^{-1}) nach 2,80 μ (3570 cm^{-1}), welche sie dem Dimer bzw. dem Monomer zuschreiben. Um diese Resultate zu bestätigen, arbeitete Hofstädter¹⁾ mit schwerer Ameisensäure und schrieb die Frequenz 2347 der Deuteriumbindung O—D—O zu.

Ähnliche Untersuchungen wurden von Herman und Hofstädter²⁾ mit gewöhnlicher und schwerer Essigsäure angestellt. Sie fanden eine zu der schweren Säure gehörende Bande bei 4,35 μ (2299 cm^{-1}), die auf Temperaturänderungen empfindlich ist und die sie der Deuteriumbindungsschwingung O—D—O zuschreiben. Bei der gewöhnlichen Säure beobachteten sie eine entsprechende Bande, die gleich empfindlich auf Temperaturänderungen ist, bei 3,20 μ (3125 cm^{-1}). Diese schreiben sie der Wasserstoffbindungsschwingung O—H—O zu. Bei steigender Temperatur nimmt, wie sie fanden, die Intensität der O—H—O- und die der O—D—O-Bindungsschwingungen ab, während die der freien O—H- bzw. O—D-Schwingung entsprechenden Banden bei 2,75 μ (3640 cm^{-1}) und 3,77 μ (2653 cm^{-1}) erscheinen. Dieser Beweis für die Existenz der O—H—O-Wasserstoffbindung in der Essigsäure ist eine weitere Bestätigung für die früher erschienene Arbeit des Verfassers über den Raman-Effekt bei der Essigsäure, wo die Existenz der Wasserstoffbindung durch eine Untersuchung der C=O-Bindung gezeigt wurde.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Dr. I. Ramakrishna Rao, unter dessen Leitung diese Arbeit unternommen wurde, seinen besten Dank aussprechen.

¹⁾ R. Hofstädter, Journ. Chem. Phys. **6**, 540, 1938. — ²⁾ R. C. Herman u. R. Hofstädter, Journ. Chem. Phys. **6**, 534, 1938.

Experimentelle Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung molekularer Flüssigkeiten.

Von **W. Buchheim** und **H. A. Stuart**

unter Mitwirkung von **H. Menz.**

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1939.)

Es wird eine Apparatur zur Messung kleinster Doppelbrechungen beschrieben, die es erlaubt, die Strömungsdoppelbrechung von molekularen Flüssigkeiten von geringer Zähigkeit bei definierten Strömungsverhältnissen, d. h. unterhalb der Turbulenzgrenze, quantitativ zu messen. Der Einfluß der Turbulenz auf die Strömungsdoppelbrechung wird besonders untersucht und gezeigt, daß die älteren Beobachtungen, soweit sie oberhalb der Turbulenzgrenze gewonnen sind, erheblich gefälscht sein können. Bei Substanzen größerer Doppelbrechung läßt sich das Eintreten der Turbulenz unmittelbar beobachten. Die von anderen Autoren gelegentlich gefundenen Anomalien des Auslöschwinkels bei Benzolderivaten werden als nicht reell nachgewiesen. Schließlich werden für eine Reihe von Benzolderivaten die Maxwell-Konstanten mitgeteilt.

1. Einleitung. Die von Maxwell¹⁾ 1873 entdeckte und von Kundt²⁾ und anderen³⁾ näher untersuchte Strömungsdoppelbrechung hat bei Physikern und Chemikern erst neuerdings größere Beachtung gefunden, nachdem das umfangreiche Beobachtungsmaterial vor allem von Vorländer und Mitarbeitern⁴⁾ und die Einsicht in die theoretischen Zusammenhänge⁵⁾ gezeigt haben, daß die Strömungsdoppelbrechung in charakteristischer Weise von der optischen Anisotropie und der Form der Moleküle oder Teilchen in einer homogenen Flüssigkeit oder Lösung abhängt. Es bietet sich daher die Möglichkeit, eine neue Methode zur Bestimmung der Form und auch der Größe von Molekülen und Kolloiden zu entwickeln, die insbesondere durch die Kombination mit anderen Erfahrungen und Methoden aussichtsreich erscheint. Aus diesem Grunde haben wir vor einiger Zeit die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung aufgenommen, und zwar sowohl experimentell wie theoretisch. Es galt einmal die Theorie der Strömungsdoppelbrechung über die bisher vorliegenden nur näherungs-

¹⁾ J. Cl. Maxwell, Proc. Roy. Soc. London (A) **22**, 46, 1873. — ²⁾ A. Kundt, Wied. Ann. **13**, 110, 1881. — ³⁾ Vgl. etwa G. Szivessy im Handb. der Phys. XXI, S. 875; R. Signer, ZS. f. phys. Chem. (A) **150**, 257, 1930; Ch. Sadron, Schweizer Arch. **1**, 8, 1937. — ⁴⁾ D. Vorländer u. R. Walter, ZS. f. phys. Chem. (A) **118**, 1, 1925; D. Vorländer u. U. Kirchner, ebenda **152**, 47, 1931; D. Vorländer u. J. Fischer, Ber. d. D. Chem. Ges. **65**, 1756, 1932. — ⁵⁾ P. Boeder, ZS. f. Phys. **75**, 258, 1932; W. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (A) **161**, 1, 1932.

weise gültigen Ansätze hinaus streng zu entwickeln, die Unterschiede im Verhalten von molekularen und kolloidalen Lösungen, die Gültigkeitsgrenzen der Theorie und die Zusammenhänge mit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung sowie der inneren Reibung klarzustellen und so die quantitativen theoretischen Unterlagen für die Methode zu erhalten. Hierüber, und zwar insbesondere über die Theorie der künstlichen Doppelbrechung und ihre Anwendung zur Bestimmung von Größe, Form und Anisotropie von Teilchen ist vor kurzem berichtet worden¹⁾.

Für die experimentelle Bearbeitung unserer Aufgabe war zunächst eine Apparatur zu entwickeln, die auch bei molekularen Flüssigkeiten mit kleiner Doppelbrechung quantitative Ergebnisse liefert. Die hier insbesondere von Vorländer und Mitarbeitern gewonnenen Zahlen haben meistens nur orientierenden Wert, da die in verschiedenen Apparaturen gemessenen Doppelbrechungen sich nicht mittels des Geschwindigkeitsgefälles aufeinander umrechnen lassen. Dazu kommen noch gewisse Anomalien des Auslöschwinkels der strömenden Flüssigkeiten, die theoretisch unverständlich sind. Es war daher zuerst einmal notwendig, die Ursachen dieser Unstimmigkeiten aufzuklären. Schon aus diesem Grunde entwickelten wir die Apparatur nach dem Gesichtspunkte, unter definierten Strömungsverhältnissen, d. h. möglichst immer im Gebiete der *laminaren* Strömung zu arbeiten. Um die geringen Effekte noch messen zu können, war es erforderlich, die optische Empfindlichkeit über das bisher benutzte Maß hinaus zu steigern. Dabei ließ sich von vornherein nicht übersehen, wie weit diesem Bestreben durch Staub oder Schlieren in der strömenden Flüssigkeit eine Grenze gesetzt werden würde.

2. Meßmethode und Apparatur. Die Methode zur Messung der Strömungsdoppelbrechung unterschied sich im Prinzip nicht von der bisher allgemein üblichen, bereits von Kundt (a. a. O.) angewandten. Die erforderliche Laminarströmung wurde der Flüssigkeit durch zwei koaxiale Zylinder, zwischen denen sie sich befindet und von denen der innere rotiert, erteilt (Fig. 1). Das Geschwindigkeitsgefälle (Gradient des Geschwindigkeitsbetrages senkrecht zur Strömungsrichtung) ist hierbei annähernd räumlich konstant und gegeben durch

$$q = \frac{2\pi r_i N}{r_a - r_i} \cdot \left(\frac{1 + \left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2}{1 + \left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2} \right). \quad (1)$$

¹⁾ A. Peterlin u. H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **112**, 1, 1939.

r_i bedeutet den Radius des Innenzylinders, r_a den des Außenzylinders, N die Umdrehungszahl pro Sekunde, r den Abstand eines Punktes im Zwischenraum von der gemeinsamen Achse. Der eingeklammerte Faktor enthält eine schwache Abhängigkeit von r , die sich bei den üblichen Abmessungen der Apparate innerhalb weniger Prozente bewegt. Die gesamte Anordnung ist aus Fig. 2 und 3 ersichtlich. Als Lichtquelle L diente eine Osram-Quecksilberhöchstdrucklampe (Leistung 500 Watt, mittlere Leuchtdichte 30000 Stilb) mit vorgeschaltetem Quecksilberfilter Fi , das praktisch nur die grüne Hg-Linie hindurchließ. Ein Lichtstrahl trat in Richtung der senkrecht stehenden Zylinderachse von unten her durch ein

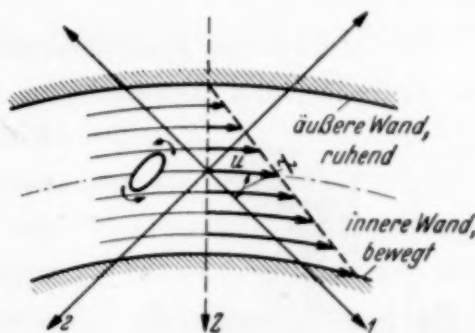


Fig. 1. Strömungsfeld $u = q \cdot Z$.

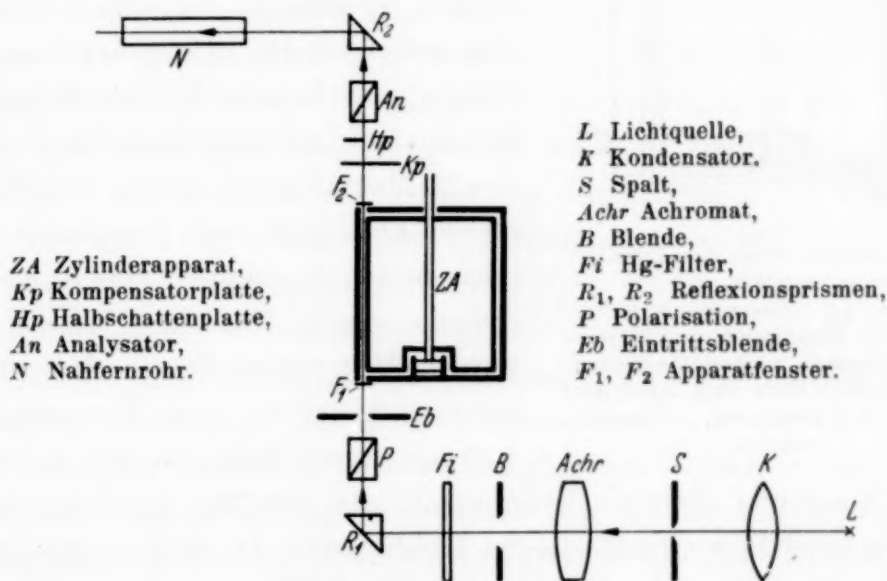


Fig. 2. Gesamtanordnung.

spannungsfreies Deckglasfenster F_1 in den Apparat ein, durchsetzte den mit Flüssigkeit gefüllten Zwischenraum zwischen beiden Zylinderflächen und verließ den Apparat durch ein zweites Deckglasfenster F_2 , das auf einen Zwischenboden Zw mittels Walzenmasse aufgekittet war. Die Flüssigkeit wurde durch die von Signer und Groß¹⁾ angegebene Lagerkonstruktion an der Benetzung des unteren Lagers L_1 gehindert. Alle mit Flüssigkeiten in Berührung kommenden Teile waren vernickelt und verchromt. Durch

¹⁾ R. Signer u. H. Groß, ZS. f. phys. Chem. (A) **165**, 161, 1933.

drei verschiedene, auswechselbare Innenzylinder ließen sich Wandabstände von 0,39, 1,59 und 2,6 mm verwirklichen. Der Halbmesser r_a des Außenzylinders betrug 5,03 cm, die Länge des im Apparat zurückgelegten Lichtweges 15 cm.

Der Antrieb des Zylinderapparates erfolgte durch einen Elektromotor mit veränderlicher Drehrichtung und Drehzahl und ein über geriffelte

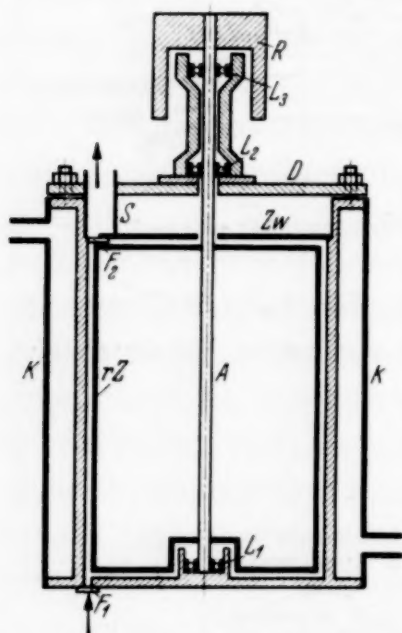


Fig. 3. Schnitt durch den Zylinderapparat.

A Achse, rZ rotierender Zylinder, L_1 , L_2 , L_3 Kugellager, F_1 , F_2 Fenster, D Deckel, Zw Zwischenboden, S Schornstein über dem Austrittsfenster, K Kühlmantel, R Riemenscheibe.

Riemenscheiben laufendes endloses Gummiband, wobei der Schlupf vermieden wird. Bei einer maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors von 2800 Umdr./Min. und kleinstem Zylinderabstand wurde ein Geschwindigkeitsgefälle von rund 40000 sec^{-1} erzeugt. Bis zu dieser Grenze konnten jedoch wegen des Eintritts der Turbulenz (vgl. Abschnitt 3) und gewisser Trübungserscheinungen Messungen im allgemeinen nicht ausgedehnt werden. Die Umdrehungszahlen wurden mittels eines Handtachometers der Rheinischen Tachometerbau-Gesellschaft mit vier Meßbereichen gemessen. Um die untersuchte Flüssigkeit auf konstanter Temperatur halten zu können, konnte der äußere Zylinder durch fließendes Wasser gekühlt werden. Mittels eines Thermoelements wurde festgestellt, daß bei einem Wandabstand von 1,59 mm, einer Zähigkeit der Füllung von

einem Poise und einer Umdrehungszahl von 500/Min. die Temperatur der Füllung um 3° höher lag als die des Kühlwassers. Die Füllung des Apparates erfolgte von unten her. Da Staub in der zu untersuchenden Flüssigkeit wegen seiner depolarisierenden und das Gesichtsfeld stark aufhellenden Wirkung außerordentlich lästig ist und die Messung kleiner Effekte u. U. ganz vereiteln kann, wurde die Substanz durch ein Schottisches Druckfilter G 4 eingefüllt, ohne daß sie danach noch mit Außenluft in Berührung kommen konnte. Der Apparat wurde vor jeder Messung zu wiederholten Malen gefüllt und entleert, um den darin befindlichen Staub zu entfernen, was auch mit einiger Mühe fast vollkommen erreicht wurde¹⁾.

¹⁾ Störende Schlierenbildung wurde nur bei Substanzen höherer Zähigkeit bei ungenügender Temperaturkonstanz beobachtet.

Besonderer Wert wurde auf ein empfindliches Kompensationsverfahren zur Messung der Doppelbrechung gelegt, das noch kleinste Gangunterschiede zu messen gestattete. Als Kompensator, der unmittelbar über dem Zylinderapparat angeordnet war (Fig. 2), wurde derjenige nach Brace¹⁾ bzw. Szivessy²⁾ verwandt. Beim Braceschen Verfahren ist die auszumessende Phasendifferenz x gegeben durch

$$x = \Delta (\sin 2\alpha - \sin 2\alpha_0),$$

wobei Δ die Phasendifferenz der Kompensatorplatte, α ihr Halbschattenazimut gegen die Polarisatorrichtung bei wirksamer doppelbrechender Schicht, α_0 dasjenige ohne die letztere ist. x und Δ sind als klein gegen 2π vorausgesetzt. Für den vereinfachten Halbschattenkompensator nach Szivessy und Dierkesmann, bei welchem die Kompensatorplatte gleichzeitig als Halbschattenplatte wirkt, gilt

$$\operatorname{tg} x = \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} \cdot \sin 2\beta,$$

wobei β den Winkel zwischen zwei benachbarten Halbschattenazimuten bedeutet. Mit Glimmerblättchen von $1,5 \cdot 10^{-2}$ Wellenlängen Gangunterschied sind mit dieser Anordnung Gangunterschiede von einigen Minuten, d. h. etwa 10^{-5} Wellenlängen an meßbar. Die Messungen verliefen derart, daß zunächst eine Reihe von Einstellungen bei ruhendem Apparat und dann solche bei rechts- und linksherum laufendem Apparat, die den doppelten Effekt ergaben, vorgenommen wurden, woran sich stets eine Kontrollmessung bei ruhendem Apparat anschloß. Durch diese Nullpunktskontrolle und Mittelung der Beobachtungen bei Rechts- und Linkslauf gelang es, die Genauigkeit der Azimutbestimmungen erheblich zu steigern.

Die Lage des optischen Polarisationsellipsoides, deren Kenntnis zur Messung der Doppelbrechung erforderlich ist, ist bei der Strömungsdoppelbrechung nicht wie beim Kerr-Effekt oder der magnetischen Doppelbrechung von vornherein gegeben, sondern muß im allgemeinen jeweils besonders ermittelt werden. Eine der drei Hauptachsen liegt stets parallel zur Strahlrichtung, der ihr zukommende Brechungsindex kommt daher nicht zur Geltung. Nach neueren Untersuchungen ist es so gut wie sicher, daß die beiden anderen, auf der Strahlrichtung senkrecht stehenden Hauptachsen bei *molekularen* (Newtonschen) Flüssigkeiten praktisch konstant unter 45° ³⁾ gegen die Strömungsrichtung orientiert

¹⁾ D. Brace, Phil. Mag. (6) **7**, 320, 1904; Phys. Rev. **18**, 70, 1904 und **19**, 218, 1904. — ²⁾ G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. (5) **11**, 949, 1931; **52**, 337, 1932; W. Herzog, ZS. f. Phys. **97**, 225, 1935. —

³⁾ A. Peterlin u. H. A. Stuart, a. a. O.

sind (Fig. 1, Richtung 1 und 2), im Gegensatz zu kolloiden Lösungen¹⁾, bei denen eine starke Abhängigkeit des Auslöschwinkels vom Geschwindigkeitsgefälle besteht. Es wurde daher die Möglichkeit einer synchronen Drehung von Polarisator und Analysator geschaffen, indem durch eine parallel zur Strahlrichtung geführte Achse die Glanprismen mittels Stahlbandübertragung unter Erhaltung ihrer gegenseitigen Orientierung gedreht werden konnten. Die Bestimmung des Auslöschwinkels χ der Doppelbrechung erfolgte dann entweder durch Einstellen der Prismen auf Dunkelheit oder bei kleineren Doppelbrechungen mittels einer Halbschattenvorrichtung (dünne, das halbe Gesichtsfeld bedeckende Glimmerplatte). Die Anwendung der Bravais- oder der Nakamura-Platte führt nur bei größeren Gangunterschieden zum Ziele. Für solche unterhalb einer Hundertstel Wellenlänge ist die Bravais-Platte wegen der unvermeidlichen Herstellungsfehler, die Nakamura-Platte wegen ihrer zu geringen Empfindlichkeit unbrauchbar.

3. *Turbulenz und Strömungsdoppelbrechung.* In einer Zylinderapparatur der beschriebenen Art wird die Flüssigkeitsbewegung turbulent, sobald die Umdrehungszahl einen kritischen Wert N_{kr} überschreitet, der theoretisch nach G. I. Taylor²⁾ gegeben ist durch

$$N_{kr} = \frac{\eta}{\varrho} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \sqrt{\frac{r_a + r_i}{0,057 r_i^2 (r_a - r_i)^3}}, \quad (2)$$

η bedeutet die Zähigkeit, ϱ die Dichte der Flüssigkeit. Für unsere Apparatabmessungen berechnet sich hiernach die kritische Umdrehungszahl für

$$r_a - r_i = 0,39 \text{ mm} \quad \text{zu} \quad N_{kr} = \frac{\eta}{\varrho} \cdot 542; \quad q_{krit} = \frac{\eta}{\varrho} \cdot 4,36 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}.$$

$$r_a - r_i = 1,59 \text{ „ „} \quad N_{kr} = \frac{\eta}{\varrho} \cdot 67,1 \quad \text{usw.};$$

$$r_a - r_i = 2,80 \text{ „ „} \quad N_{kr} = \frac{\eta}{\varrho} \cdot 29,7.$$

Es ist jedoch zu bedenken, daß die Formel (2) im Grenzfall verschwindender Wandkrümmung $\left(\frac{r_a - r_i}{r_i} \rightarrow 0\right)$, für welchen Taylor ihre Ungültigkeit ausdrücklich angibt, ein unsinniges Ergebnis liefert. In diesem Falle wächst nämlich die kritische Reynoldssche Zahl, die nach (2) gegeben ist, durch

$$R_{kr} = \frac{2 \pi r_i \cdot N_{kr} \cdot (r_a - r_i) \cdot \varrho}{\eta} = 41,3 \cdot \sqrt{\frac{r_a + r_i}{r_a - r_i}}. \quad (3)$$

¹⁾ Vgl. Ch. Sadron, a. a. O.; R. Signer u. H. Gross, a. a. O. —

²⁾ G. I. Taylor, Phil. Trans. (A) **223**, 289, 1923.

über alle Grenzen, anstatt einem endlichen Grenzwerte zuzustreben. Statt (3) muß unter diesen Umständen gelten

$$R_{kr} = R_0 + R_1 \cdot \frac{r_a - r_i}{r_i} + \dots \quad (4)$$

wobei R_0 und R_1 dimensionslose Konstanten bedeuten.

Nach den bisherigen Untersuchungen steigt die Doppelbrechung, gemessen etwa durch den Unterschied der beiden Hauptbrechungsindizes, im Gebiete laminarer Strömung proportional dem Geschwindigkeitsgefälle an. Vorländer und Mitarbeiter¹⁾ untersuchten eine große Reihe organischer Substanzen, ohne die Frage nach der Turbulenz aufzuwerfen, und fanden fast durchgängig Proportionalität zwischen Doppelbrechung und Geschwindigkeitsgefälle, wobei sie nach Formel (2) meist bei Turbulenz gemessen haben. Hierin liegt wohl auch ein Grund dafür, daß ihre Ergebnisse, soweit sie mit Apparaten verschiedener Abmessungen erhalten wurden, auf das Geschwindigkeitsgefälle bezogen nicht miteinander übereinstimmen. Sadron²⁾ konnte nämlich zeigen, daß bei Turbulenz der gemessene Betrag der Strömungsdoppelbrechung sehr empfindlich gegen Veränderungen der Meßbedingungen ist und sowohl größer als auch kleiner als derjenige Wert sein kann, der sich durch Extrapolation aus dem im laminaren Bereich des Geschwindigkeitsgefälles gefundenen Anstieg ergibt.

Wir konnten die Ursache dieser mangelnden Eindeutigkeit ermitteln, indem uns das Beobachtungsfernrohr N (Fig. 2) auf die doppelbrechende Flüssigkeitsschicht selbst einzustellen erlaubte. Es zeigte sich, daß bei Steigerung der Umdrehungsgeschwindigkeit in der Mitte zwischen den Zylinderwandungen eine doppelbrechungsfreie Zone sich auszubilden beginnt, die zwischen gekreuzten Nicols an ihrer Dunkelheit erkennbar ist und offenbar den Einsatz der Turbulenz anzeigt. Die Doppelbrechung zieht sich bei noch größerer Umdrehungszahl mehr und mehr auf die Ränder der Flüssigkeitsschicht, d. h. an die Zylinderwandungen zurück. Bei hinreichend hohem Geschwindigkeitsgefälle sind statt des gleichmäßig aufgehellten Zwischenraumes zwischen den Zylinderflächen, wie man ihn bei laminarer Strömung findet, nur zwei sehr schmale helle Streifen sichtbar. Es ist daher verständlich, daß auch bei turbulenter Strömung eine mittlere Doppelbrechung gemessen wird; ihr Betrag muß indessen notwendig von der Justierung des Strahles, der die Flüssigkeitsschicht durchsetzt, insbesondere von seiner Ausblendung vor dem Eintritt in diese wie auch von der Art der Abbildung auf die Kompensatorplatte abhängen. Damit

¹⁾ D. Vorländer u. R. Walter, a. a. O.; D. Vorländer u. J. Fischer, a. a. O. — ²⁾ Ch. Sadron, Journ. de Phys. et le Rad. 6, 263, 1936.

halten wir den Befund von Sadron für aufgeklärt; die von ihm beobachtete Ungleichmäßigkeit des Halbschattens dürfte auf die Inhomogenität der Doppelbrechung in der Flüssigkeitsschicht zurückzuführen sein. Der Verlauf der mittleren Strömungsgeschwindigkeit, wie er von Wendt¹⁾ ermittelt worden ist, und derjenige der Doppelbrechung in Abhängigkeit von r ist qualitativ in Fig. 4a und b dargestellt. Wird der Strahl so ausgeblendet,

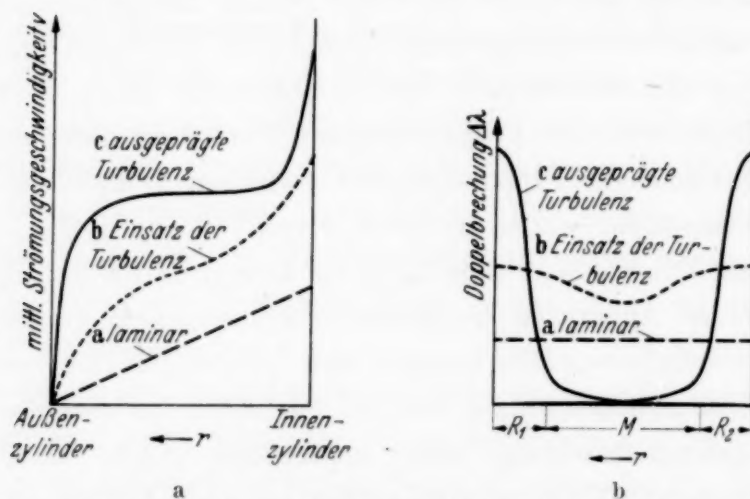


Fig. 4. Mittlere Strömungsgeschwindigkeit und Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei laminarer und turbulenter Strömung.

daß er nur die Randschichten R_1 bzw. R_2 durchsetzt, so wird eine größere Doppelbrechung gemessen, als es laminarer Strömung bei gleicher Umdrehungszahl entsprechen würde; wird dagegen das mittlere Gebiet M allein durchstrahlt, so kommt unter Umständen überhaupt kein Effekt zur Geltung.

Das geschilderte Auftreten einer doppelbrechungsfreien Zone gestattet, den Turbulenzeinsatz zwischen bewegten, noch um weniger als auf 1 mm sich gegenüberstehenden Wänden optisch nachzuweisen. Bei Phenyläthylalkohol ($\eta/\rho = 0,161$) und dem Verhältniswert $\frac{r_a - r_i}{r_i} = 0,033$ wurde die kritische Umdrehungszahl zwischen 250 und 300 Umdr./Min. gefunden, während sie sich nach (2) zu 650 Umdr./Min berechnet. Darin darf eine experimentelle Bestätigung davon gesehen werden, daß (2) in diesem Bereiche von $\frac{r_a - r_i}{r_i}$ nicht annähernd mehr gilt. R_0 in (4) hätte hiernach

¹⁾ F. Wendt, Ing. Archiv 4, 577, 1933. Unser optischer Befund steht im Einklang mit den von ihm ermittelten Geschwindigkeitsprofilen (Fig. 4a), wenn man annimmt, daß die Strömungsdoppelbrechung auch bei turbulenter Flüssigkeitsbewegung dem Gradienten der mittleren Strömungsgeschwindigkeit proportional bleibt.

etwa den Wert 120. Es ist wohl anzunehmen, daß die Formel (2) der Verursachung von Turbulenz lediglich durch Zentrifugalkräfte Rechnung trägt.

4. *Prüfung der Anomalien des Auslöschwinkels verschiedener Öle nach Vorländer und Specht.* Sowohl die Theorie der Strömungsdoppelbrechung von Raman und Krishnan¹⁾, die vom Spannungszustand ausgeht, der bei laminarer Strömung in einer Flüssigkeit herrschen soll, als auch die Theorie von Boeder (a. a. O.), die von der Drehung optisch anisotroper Teilchen ausgeht, ergibt eine Orientierung der Hauptachsen des Polarisationsellipsoides unter 45^0 (Fig. 1) zur Strömungsrichtung. Voraussetzung ist, daß das Verhältnis des Geschwindigkeitsgefälles zur Rotations-Diffusionskonstanten der Teilchen klein gegen Eins bleibt. Erst bei größeren Werten, die jedoch bei kleinen Molekülen experimentell nicht erreichbar sind, treten Abweichungen auf. Nach Vorländer und Specht²⁾ sollen jedoch Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Acetophenon, Tetralin, phthalsaurer Äther und verschiedene andere Verbindungen gerade für kleines Geschwindigkeitsgefälle erhebliche Abweichungen von der 45^0 -Orientierung zeigen, die bis zu 30^0 gehen. Da jedoch die meisten Messungen von Vorländer und Specht bei Umdrehungszahlen erfolgten, die nach (2) Turbulenz zur Folge haben, war ein einheitliches Geschwindigkeitsgefälle nicht verwirklicht. Wir haben nun diesen von den genannten Autoren behaupteten Sachverhalt nachzuprüfen versucht, mußten uns allerdings auch auf Messungen bei Turbulenz beschränken. Es war nämlich notwendig, 1,59 mm Zylinderabstand zu wählen, da bei kleinstem Abstand eine schwache, aber hier sehr störende Depolarisation des den Apparat durchsetzenden Lichtstrahles auch bei unbewegter Flüssigkeit auftrat, die wohl durch Streuung bzw. streifende Reflexion an den Wandungen verursacht ist und mit dem von Vorländer und Specht beschriebenen „Rohreffekt“ identisch sein dürfte. Die Auslöschung dieser zusätzlichen Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols liegt unter 0^0 bzw. 90^0 gegen die Radialrichtung der Zylinder. Bei schwacher Strömungsdoppelbrechung machte sie die Bestimmung des Auslöschwinkels der letzteren geradezu unmöglich. Bei größerem Abstand der Zylinderwandungen dagegen trat sie nicht auf, und es konnte der Auslöschwinkel der laminaren Randzone R_1 und R_2 bestimmt werden. Dieser ergab sich bei p-Xylol, Acetophenon und phthalsaurem Äthyl bei mittlerem, nach (1) berechnetem Geschwindigkeitsgefälle bis 3000 sec^{-1} durchweg zu $45^0 \pm 2^0$. Für diese Randschichten wird nach Fig. 4 das Geschwindigkeitsgefälle allerdings höher liegen; bei Vorländer und Specht, die in

¹⁾ C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. 5, 769, 1928. —

²⁾ D. Vorländer und P. Specht, ZS. f. phys. Chem. (A) 178, 93, 1936.

diesem Bereich des Geschwindigkeitsgefälles bei den genannten Substanzen Abweichungen bis zu 25° von der 45° -Stellung erhielten, traf dieses aber ebenfalls zu, so daß wir glauben, unter einigermaßen gleichen Bedingungen geprüft zu haben.

Die in Frage stehenden Ergebnisse von Vorländer und Specht sind demnach unseres Erachtens durch den Rohreffekt, den sie zwar bemerkten, aber für zu schwach hielten, als daß er ihre Ergebnisse hätte beeinflussen können, vorgetäuscht. Auch die theoretische Überlegung zeigt, daß die Überlagerung des Strömungsdoppelbrechungseffektes durch zusätzliches, elliptisch polarisiertes oder natürliches Licht mit Eigenschaften, wie sie der Rohreffekt zeigt, qualitativ zur gleichen Abhängigkeit des hierbei resultierenden Auslöschwinkels χ von der Stärke der Doppelbrechung führt, wie sie Vorländer und Specht beobachteten. Es darf daher jetzt, insbesondere auch nach den Untersuchungen von Sadron (a. a. O.) an aliphatischen Alkoholen und Säuren als ziemlich gesichert gelten, daß die Hauptachsen des Polarisationsellipsoides bei der Strömungsdoppelbrechung der molekularen (Newtonschen) Flüssigkeiten unter 45° gegen die Strömungsrichtung orientiert sind.

5. Fehlerdiskussion. Für eine Abschätzung der erreichbaren Genauigkeit der absoluten Messungen ist eine Zusammenstellung der einzelnen Fehler erforderlich. Während der Eichwert für die Kompensatorplatte mit einem Fehler von $\pm 1,5\%$ behaftet ist, beträgt der mittlere Fehler der Azimutmessung ($\sin 2\alpha - \sin 2\alpha_0$) etwa ± 2 Minuten oder einen Gangunterschied von $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ Wellenlängen, das bedeutet z. B. bei o-Xylol mit einem mittleren Effekt von $5,5 \cdot 10^{-4}$ Wellenlängen Gangunterschied für $N = 100$ Umdr./Min. einen Fehler von höchstens $\pm 2\%$. Die Ausmessung der Wandabstände, die mittels kalibrierter Drähte auf $\pm 0,01$ mm genau erfolgte, bedingt bei kleinstem Abstand einen möglichen Fehler von $\pm 3\%$, während die Bestimmung der Umdrehungszahlen auf 1 bis 2% genau ist. (Auszählung der Tourenzahlen mittels gekoppelter, großer Scheibe: Fehler $\pm 1\%$ — Einstellung am Tachometer auf mindestens 1% genau.) Eine weitere Unsicherheit für die Messung der Strömungsdoppelbrechungskonstante kommt durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des im Apparat zurückgelegten Lichtweges, der auf 1% definiert ist, hinzu. Die möglichen Fehler bei der Messung des Brechungsindex und der Viskosität sind unbedeutend (0,5%), wogegen die während der Messungen maximal auftretenden Temperaturschwankungen von $0,5^\circ\text{C}$ Unsicherheiten von etwa 1% in der Konstante bedeuten. Unkontrollierbare Fehlerquellen sind ferner durch die Beschaffenheit der zur Messung verwandten Substanzen vorhanden. Es muß also bei der Absolutmessung im ungünstigsten Falle mit einem Gesamtfehler von $\pm 11\%$ gerechnet werden, wobei jedoch das Resultat wegen der teilweisen Kompensation der Fehler in Wirklichkeit mit einem erheblich kleineren wahrscheinlichen Fehler behaftet ist. Der relative mittlere Fehler, der sich aus dem Fehler der Azimutmessung, der Einstellgenauigkeit des Tachometers und den Temperaturschwankungen ergibt, dürfte maximal $\pm 4\%$ betragen.

6. *Absolutmessungen der Strömungsdoppelbrechung.* Es wurde in vorliegender Arbeit die Strömungsdoppelbrechung des Benzols, einiger Benzolabkömmlinge, des Heptyl- und Phenyläthylalkohols gemessen, und zwar durchweg mit einem Zylinderabstand von 0,39 mm im Mittel. Phenyläthylalkohol wurde außerdem mit einem größeren Zylinderabstand von 1,59 mm gemessen. Sämtliche Substanzen wurden besonders getrocknet und fraktioniert destilliert. Für Benzol ($\eta/\rho = 0,0078$) berechnet sich das kritische Geschwindigkeitsgefälle nach (2) zu $q_{\text{krit}} = 3400 \text{ sec}^{-1}$, was jedoch nach dem im Abschnitt 3 Gesagten wesentlich zu hoch sein dürfte. Wir beschränkten uns auf Messungen bis zu etwa $q = 4300 \text{ sec}^{-1}$, zogen bei den Benzolderivaten jedoch die oberhalb von $q = 2860 \text{ sec}^{-1}$ (entsprechend einer Umdrehungszahl von 214 Umdr./Min.) nicht mehr zur Auswertung heran. Der Eintritt der Turbulenz entsprechend Abschnitt 3 war hier wegen der Kleinheit des Effektes

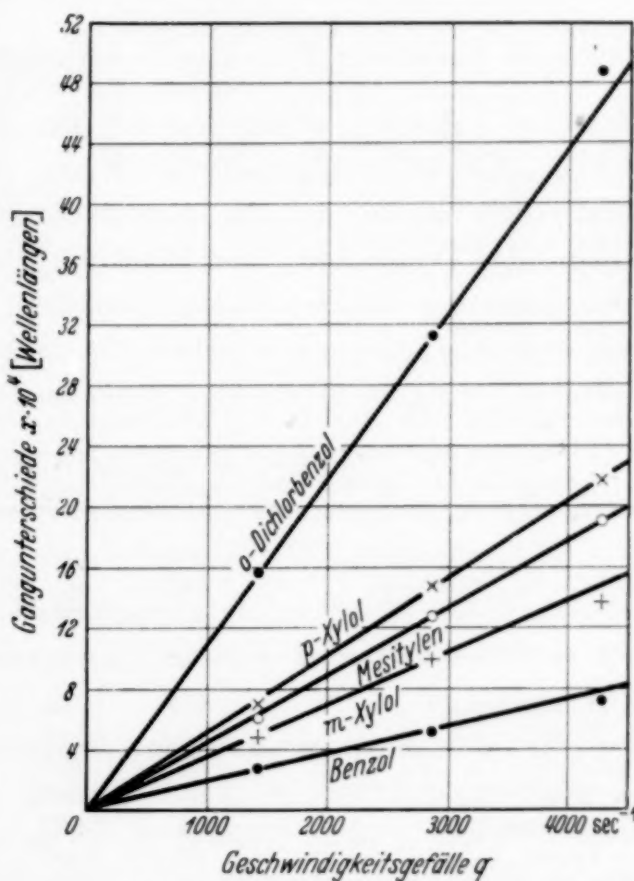


Fig. 5. Strömungsdoppelbrechung einiger Substanzen in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle.

(Gangunterschiede von einigen 10^{-4} Wellenlängen) nicht mehr mit dem Auge erkennbar, dagegen konnte bei Phenyläthylalkohol, der wesentlich stärker doppelbrechend wird, bei einem Abstand von 1,59 mm die kritische Umdrehungszahl auf diese Weise bestimmt werden. Das kritische Geschwindigkeitsgefälle lag hier bei etwa $q = 950 \text{ sec}^{-1}$ ($N = 290 \text{ Umdr./Min.}$). In allen Fällen wurde innerhalb der Fehlergrenzen Proportionalität zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Gangunterschied gefunden. Auch oberhalb der Turbulenzgrenze lagen die Meßpunkte nur um wenige Prozente unterhalb bzw. oberhalb der Geraden (siehe Fig. 5).

Definieren wir die Konstante der Strömungsdoppelbrechung, die Maxwell'sche Konstante M in einer homogenen Flüssigkeit durch

$$M = \frac{n_1 - n_2}{q \cdot n \cdot \eta} = \frac{\Delta n}{q \cdot n \cdot \eta},$$

wo n_1 und n_2 die Brechungsindizes für die Hauptschwingungsrichtungen 1 und 2 (Fig. 1) sind und Δn mit der Phasenverzögerung x (in Wellenlängen)

durch die Beziehung $\Delta n = \frac{x \cdot \lambda_0}{l}$ verknüpft ist (l Zylinderhöhe, λ_0 Wellenlänge im Vakuum), so ergeben sich für M aus unseren Beobachtungen

die in Tabelle 1 eingetragenen Werte, die für $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$ gelten. Man ersieht daraus, daß die Maxwell-Konstanten ganz allgemein mit Zunahme der Dimensionen der Moleküle größer werden. Eine eingehende Diskussion der Zusammenhänge zwischen den Maxwell-Konstanten und den optischen und geometrischen Konstanten eines Moleküls soll in einer späteren Arbeit an Hand eines reicheren Beobachtungsmaterials erfolgen.

Tabelle 1. Maxwell-Konstanten.

Substanz	t °C	n für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$	η in Poise	$M \cdot 10^{10}$ $= \frac{\Delta n}{q \cdot n \cdot \eta} \cdot 10^{10}$ für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$	$M' \cdot 10^{12}$ $= \frac{\Delta n}{q} \cdot 10^{12}$ für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$
o-Dichlorbenzol	15 ⁰	1,555	0,013 87	1,85	4,00
p-Xylol	16	1,502	0,006 66	1,84	1,84
Mesitylen	15	1,505	0,008 06	1,31	1,59
m-Xylol	16	1,503	0,006 45	1,29	1,25
Chlorbenzol	16	1,530	0,008 5	1,22	1,59
o-Xylol	16	1,507	0,007 8	1,21	1,43
Toluol	15	1,503	0,006 21	1,04	0,97
Phenyläthylalkohol, prim. ¹⁾	16	1,534	0,165	0,67	17,00
Benzol	15,5	1,512	0,006 94	0,64	0,67
Heptylalkohol, prim. . . .	16	1,436	0,046 6	0,41	2,72
Tetrachlorkohlenstoff . . .	16	1,466	0,010 32	< 0,06	< 0,09
Cyclohexan	15	1,430	0,010 57	< 0,03	< 0,04

Zum Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren stellen wir in Tabelle 2 einige Zahlen zusammen. Dabei haben wir alle Angaben auf die von Sadron benutzte Maxwell-Konstante (dynamo-optische Konstante)

$$M' = \frac{n_1 - n_2}{q} = M \cdot n \cdot \eta$$

¹⁾ Beim Phenyläthylalkohol wurde eine Meßreihe bei größerem Zylinderabstand (1,59 mm) aufgenommen, die zu einem Werte von $M = 0,71 \cdot 10^{-10}$ ($M' = 17,95 \cdot 10^{-12}$) führte, der also innerhalb der Fehlergrenzen mit den anderen Werten übereinstimmt.

Tabelle 2. Meßergebnisse verschiedener Autoren.

Substanz	Vorländer und Fischer (weißes Licht)			Sadron ($\lambda = 546 \text{ m}\mu$)			Verfasser ($\lambda = 546 \text{ m}\mu$)		
	$t^0 \text{ C}$	η in Poise (umge- rechnet)	$M' \cdot 10^{12}$	$t^0 \text{ C}$	η in Poise	$M' \cdot 10^{12}$	$t^0 \text{ C}$	η in Poise	$M' \cdot 10^{12}$
Phenyläthylal- kohol prim. .			—	18 ⁰		17,5	16 ⁰	0,165	17,00
Nitrobenzol . .	17 ⁰	0,0215	16,9	20	0,020	9,3			—
Anilin	16	0,0493	8,85	18	0,048	6,7			—
Heptylalkohol, prim.			—	20	0,070	4,5	16	0,0466	2,72
o-Dichlorbenzol	17	0,0142	5,82			—	15	0,0139	4,00
p-Xylol	16	0,007	2,65			—	16	0,0067	1,84
Chlorbenzol . .	15	0,009	2,14			—	16	0,0085	1,59
o-Xylol	16	0,0088	2,08			—	16	0,0078	1,43
m-Xylol	17	0,0065	1,62			—	16	0,0065	1,25
Toluol	17	0,0062	1,06			—	15	0,0062	0,97
Benzol	18	0,0065	0,57			—	15,5	0,0069	0,67

Chlorbenzol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Phenyläthyl- und Heptylalkohol waren Präparate der Fa. Schering, o-Dichlorbenzol ein Präparat der I. G.-Farbenindustrie, die übrigen Präparate von der Fa. Schuchardt.

umgerechnet¹⁾. In Anbetracht des Umstandes, daß Vorländer und Fischer meist oberhalb der Turbulenzgrenze gearbeitet haben, ist die Übereinstimmung ihrer Messungen mit unseren eine überraschend gute (vgl. Abschnitt 3).

Das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung erwies sich bei allen untersuchten Substanzen als positiv, d. h. der Schwingungsrichtung 1 (Fig. 1) kommt eine Erhöhung des Brechungsindex zu in Übereinstimmung mit der für Suspensionen abgeplatteter Teilchen aufgestellten hydrodynamischen Modelltheorie, nach welcher derartige Teilchen mit ihrer Durchmesserriechtung vorzugsweise in 1 verweilen²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für ein Stipendium, das sie zweien von uns (Buchheim und Menz) für die Durchführung dieser Untersuchung gewährte, zu Dank verpflichtet.

Berlin, I. Physikal. Institut — Inst. f. Theoret. Phys. d. Universität.

¹⁾ Zwischen der von Vorländer und Fischer angegebenen spezifischen Doppelbrechung $[D]_t$ und der Maxwell-Konstante M' errechnet sich die Beziehung $M' = [D]_t \cdot Z_t \cdot \frac{n \cdot Ar \cdot 10^{-10}}{d \cdot \pi}$, wobei bedeuten d Durchmesser des Zylinders, Ar Schichtdicke, Z_t Zähigkeit der Flüssigkeit bei t^0 , bezogen auf Wasser bei t^0 als Einheit. — ²⁾ A. Peterlin, ZS. f. Phys. 111, 232, 1938.

Die Überstrukturbildung in den Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen und das Perminvarproblem.

Von Seiji Kaya und Masakazu Nakayama in Sapporo (Japan).

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1939.)

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur wurde an gealterten Nickel-Eisen-Kobalt-Legierungen, welche in dem Zusammensetzungsbereiche des flächenzentrierten kubischen Gitters enthalten sind, mit Hilfe der Sykesschen Methode gemessen. Direkt oberhalb von 500° C war fast in allen Legierungen ein anomaler Zuwachs der spezifischen Wärme beobachtbar, welcher desto deutlicher auftrat, je stärker sich die Zusammensetzung Ni_3Fe näherte. Im Hinblick darauf, daß die Anomalie bei Ni_3Fe auf den Übergang der Nickel- und Eisen-Atome aus den geordneten in den ungeordneten Zustand zurückgeführt worden ist, ist man geneigt zu schließen, daß sich die Überstruktur von dem Typus Ni_3Fe über einen verhältnismäßig breiten Zusammensetzungsbereich von Ni-Fe-Co-Legierungen erstreckt. Rasch abgekühltes Perminvar (45% Ni, 30% Fe, 25% Co) zeigte einen deutlichen, sich über ein ziemlich breites Temperaturgebiet erstreckenden Zuwachs der spezifischen Wärme, während an gealtertem noch ein scharfes Maximum beobachtet wurde. Da aber nach der Theorie der Überstrukturbildung die long range order bei einer bestimmten Temperatur und die short range order in einem breiten Temperaturgebiete zerfällt, so liegt die Annahme nahe, daß wegen der Alterungsprozesse die long range order an verschiedenen Stellen innerhalb individueller Kristallite entsteht, während der restliche Grund noch mit der short range order besetzt ist. Die Frage nach den Perminvareigenschaften (d. h. der geradlinige Abschnitt der Nullkurve und die verzerrte Hysteresisschleife) scheint zu einer vollständigen Lösung zu gelangen, wenn man eine merkliche Verschiedenheit in den magnetischen Eigenschaften beider Arten der Überstruktur annimmt.

1. In einer früheren Arbeit¹⁾, die sich um die Lösung des bisher unerklärt gebliebenen Permalloyproblems bemühte, bestätigte einer von uns durch die Messung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur bei den Nickel-Eisen-Legierungen das Vorhandensein²⁾ der Überstruktur bei Ni_3Fe . Da bei den Legierungen der Ni-Fe-Reihe die hohen Permeabilitäten nur nach einer genügend raschen Abkühlung von hoher Temperatur erzielt werden, so ist man geneigt zu schließen, daß die hohen Permeabilitäten mit der Beseitigung der Überstrukturbildung verbunden sind. Die Tatsache, daß bei den sogenannten Superpermalloies, denen dritte Elemente wie Mo, Mn, Cu zugesetzt sind, genügend hohe Permeabilitäten auch in den langsam abgekühlten Zuständen erreicht werden,

¹⁾ S. Kaya, Journ. Faculty of Science, Hokkaido Imp. Univ. **2**, 29, 1938. —

²⁾ Das Vorhandensein der Überstruktur bei Ni_3Fe wurde zuerst von O. Dahl nachgewiesen. Vgl. O. Dahl, ZS. f. Metallkde. **28**, 133, 1936.

läßt sich in der Weise erklären, daß hier die vorstehenden Zusatzelemente die Rolle der Hemmung der Überstrukturbildung spielen. Für die Ursache der geringeren Permeabilität bei den Legierungen mit geordneter Atomverteilung könnte man wahrscheinlich den folgenden Effekt verantwortlich machen, daß der Platzwechsel zwischen den beiden Atomarten bei einem bestimmten Ordnungsgrade nur auf Kosten der Energie, die, nach Bragg und Williams, zum Ordnungsgrad proportional ist, stattfinden kann. Ja, man kann sich zwanglos vorstellen, daß der Austauscheffekt zwischen Atomen im Kristallgitter eine auslösende Rolle spielt, indem er Wandverschiebungen oder Umklappwirkungen zwischen nebeneinanderliegenden elementaren Bezirken hervorruft.

Fast denselben Fall, wie oben erwähnt, haben wir auch in dem ternären System Ni—Fe—Co, besonders in dem von Elmen¹⁾ angegebenen Perminvargebiete. Indes erkennt man auf den ersten Blick, daß die Kobaltatome, im Gegensatz zu Atomen wie Mo, Cr, Mn, Cu sehr geringe Hemmungswirkung gegen die Überstrukturbildung Ni_3Fe besitzen. Um die Richtigkeit dieses Gedankens einsehen zu können, bedarf es selbstverständlich der Durchführung der Messung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme.

Wir wenden uns nun zur Frage der Perminvareigenschaften, d. h. der konstanten Anfangspermeabilität und der verzerrten Hysteresisschleife in den gealterten Ni-Fe-Co-Legierungen. Da diese Eigenschaften auch dann erzielt werden können, wenn der betrachtete Stoff aus zwei magnetisch verschiedenen Materialien zusammengesetzt ist, so könnte man sofort fragen, ob hier die Ausscheidungsvorgänge von Verunreinigungen oder ungleichmäßige Überstrukturbildungen eine Rolle spielen. Die erste Möglichkeit ist aber darum auszuschließen, weil irgendwelche Besonderheiten nach genügend langer Alterung mikroskopisch nicht beobachtet werden können. Einer von uns beschäftigte sich mit der Untersuchung der Bitterfiguren der ferromagnetischen Kristalle und bemühte sich mit Hilfe dieser Figuren, die magnetischen Ungleichmäßigkeiten innerhalb des Perminvarkristalls zu finden. Aber zu unserem Erstaunen gelang es uns gar nicht, in irgendeinem Magnetisierungszustande eine regelmäßige Figur zu erhalten.

Die Frage, ob die zweite Möglichkeit zutreffend ist, kann erst beantwortet werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme sichergestellt ist. Die vorliegende Arbeit ist aus diesem Grunde vorgenommen worden.

¹⁾ G. W. Elmen, Journ. Frankl. Inst. 207, 583, 1925.

Bevor wir auf das ternäre System Ni—Fe—Co eingehen, wollen wir hier einige Resultate mitteilen, welche sich auf den Zusammenhang zwischen der Überstrukturbildung und die Zusammensetzung des binären Systems Ni—Fe beziehen. Trotz eingehender Untersuchungen an den Legierungen, deren Zusammensetzung gerade dem Typus A_3B oder AB entspricht, scheint, meines Wissens, an Legierungen anderer Zusammensetzungen sehr wenig untersucht worden zu sein. Nach der kürzlich veröffentlichten Theorie von Shockley¹⁾ hat man bei den letzten Legierungen in der Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Temperatur (S — T -Kurve) zwei Anomalien zu erwarten, welche nur dann nicht zusammenfallen, wenn die Zusammensetzung von AB verschieden ist. Da dieser Theorie ziemlich rohe Annahmen zugrunde liegen, kann eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment nicht verlangt werden. Aber es wäre doch schon viel gewonnen, wenn wir für die Überstrukturbildung bei beliebigen Zusammensetzungen irgendein charakteristisches Merkmal aufstellen könnten.

2. *Die spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei binären Ni-Fe-Legierungen.* Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Metalle Elektrolytnickel und Elektrolyteisen unter Zusatz von 0,5% Mn in einem Hochfrequenz-Induktionsvakuumofen hergestellt. Die Proben wurden in die gewünschte Form gebracht, dann im Vakuum bei 1100° C mehrstündig ausgeglüht und schließlich bis zu Zimmertemperatur langsam abgekühlt. Um möglichst vollständige Überstruktur zu erzielen, bedarf es selbstverständlich der Kenntnis der für die Überstrukturbildung charakteristischen kritischen Temperatur; ebenso versteht es sich, daß diese Temperatur für verschiedene Zusammensetzungen verschieden hoch liegt. Obwohl die Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Zusammensetzung bei diesen Legierungen noch nicht sichergestellt ist²⁾, empfiehlt sich zu diesem Zwecke die folgende Wärmebehandlung: Abkühlung von 500° C bis 400° C mit der Abkühlungsgeschwindigkeit 10° C/Tag und darauffolgende langsame Abkühlung bis zur Zimmertemperatur.

Bei sämtlichen Messungen der spezifischen Wärme mit Hilfe der Sykes'schen Methode wurden die Proben mit einer Geschwindigkeit von etwa 2,5° C/min erhitzt. Da sich die Umordnung der Atome verhältnismäßig langsam vollzieht, so beziehen sich die so gemessenen spezifischen Wärmen

¹⁾ W. Shockley, Journ. Chem. Phys. 6, 130, 1938. — ²⁾ Aber es besteht kein Zweifel, daß, wie schon Borlius theoretisch abgeleitet hat, die kritische Temperatur desto niedriger wird, je stärker die Zusammensetzung von A_3B abweicht.

nicht auf den mit der angegebenen Temperatur im Gleichgewicht stehenden Zustand.

In Fig. 1 sind die so gemessenen S — T -Kurven von gealterten Legierungen wiedergegeben. Zum Vergleich ist noch die Kurve von reinem Nickel hinzu-

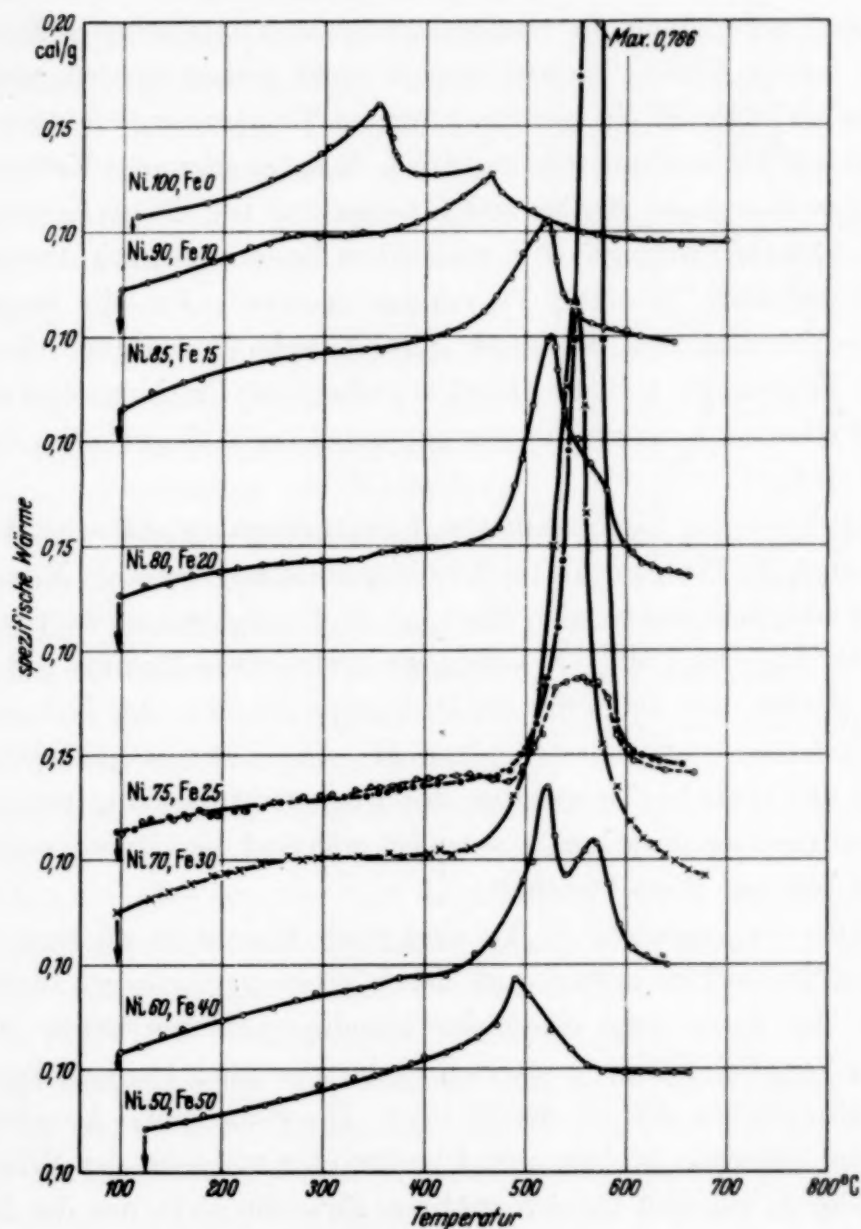


Fig. 1. Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei gealterten Ni-Fe-Legierungen.

gefügt, welche von Grew¹⁾ gemessen wurde. Trotz der verhältnismäßig geringen Beeinflussbarkeit durch die Wärmebehandlung, welche schon in unseren früheren Untersuchungen (l. c.) nachgewiesen wurde, machen

¹⁾ K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 509, 1934.

sich an der Legierung 90% Ni bis 10% Fe im Vergleich mit Nickel zwei Veränderungen bemerkbar. Die eine liegt darin, daß die maximale spezifische Wärme ein wenig größer wird, obwohl sich der anomale Zuwachs noch über ein breiteres Temperaturgebiet erstreckt. Wir sehen daraus, daß es sich hier nicht nur um die ferromagnetische Umwandlung handelt, sondern auch um eine Umwandlung, die vom geordneten zum ungeordneten Zustand führt. Die beiden Effekte können deshalb nicht zerlegt werden, weil sie voneinander nicht durch ein genügend breites Temperaturgebiet getrennt sind. Die zweite Veränderung besteht darin, daß eine schwache Krümmung in dem Temperaturgebiet 200 bis 300° C bemerkbar ist. Diese Krümmung kann nach näherer Prüfung fast in sämtlichen Legierungen mit Ausnahme von Ni₃Fe und 50% Ni—50% Fe erkannt werden. Um die Frage zu beantworten, ob dem eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt und ob eine Theorie, wie z. B. die Shockleysche, diese Erscheinung erklären kann, sind offenbar noch weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen nötig.

Mit zunehmendem Eisengehalt steigt die maximale spezifische Wärme an, ebenso auch die Temperatur, bei der die spezifische Wärme ihr Maximum hat; sie erreicht ihren maximalen Wert bei Ni₃Fe und nimmt dann wieder ab. Bei der Legierung 60% Ni—40% Fe treten zwei Maxima auf, von denen das größere der Änderung des Ordnungszustandes, das kleiner der ferromagnetischen Umwandlung entspricht. Die Ursache erblicken wir darin, daß die kritische Temperatur der Überstrukturbildung wegen des großen Eisenzusatzes stark herabgesetzt ist, während die Curie-Temperatur noch ihren höheren Wert beibehält.

Im Falle der Legierung Ni₃Fe sind noch Messungen an einer rasch abgekühlten Probe hinzugefügt und durch einen gebrochenen Linienzug dargestellt. Die Kurve zeigt eine kleine Abnahme zwischen 450 bis 500° C, dem ein im Vergleich mit der gealterten Probe wesentlich kleinerer Zuwachs im Intervall zwischen 500 bis 600° C folgt. Die erste kleine Abnahme ist offenbar auf langsame Bildung von Überstruktur während der Erhitzung zurückzuführen, während für den späteren Zuwachs nicht nur der Zerfall der bis dahin gebildeten Überstruktur sondern auch die ferromagnetische Umwandlung verantwortlich ist.

Alle Kurven bestätigen, daß nach dem anomalen Zuwachs der spezifischen Wärme eine verhältnismäßig langsame Abnahme folgt. Im Anschluß an die Theorie der Überstrukturbildung vom Typus A₃B wird man den Ursprung der betrachteten Erscheinung als den Zerfall der short range order auffassen müssen. Im Gegensatz dazu ist es von vornherein klar, daß der

anomale Zuwachs, der sich auf einen schmalen Temperaturbezirk beschränkt, mit dem Zerfall der long range order zusammenhängt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es erwünscht, die Zerfallswärme der Überstruktur mit der Zusammensetzung in Verbindung zu bringen, aber leider haben wir darauf verzichten müssen, weil wir die beiden Arten der Umwandlungswärme — ferromagnetische und Ordnungsumwandlungen — noch nicht streng voneinander trennen können. Vorläufig wollen wir uns nur damit begnügen, den Flächeninhalt oberhalb der 0,150 Kal./Gr.-Linie als Maß der Umwandlungswärme anzusehen und ihn mit der Zusammensetzung in Verbindung zu bringen. Fig. 2 zeigt die so erhaltene Kurve, außerdem zum Vergleich die Kurve der prozentualen Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes, welcher bei dem Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand auftritt.

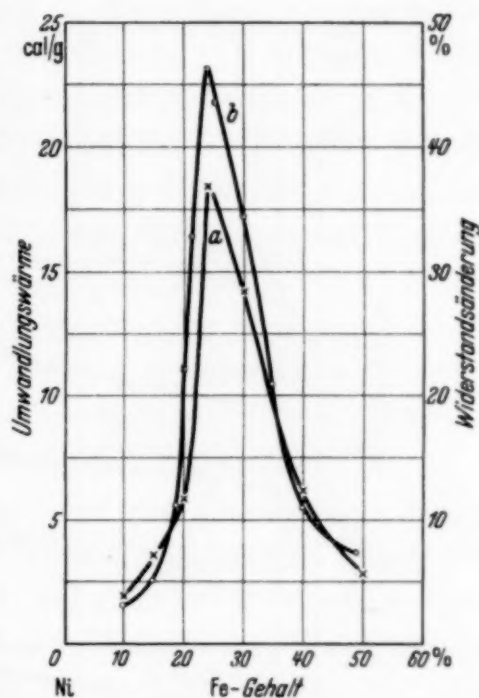


Fig. 2. a) Abhängigkeit der Umwandlungswärme von der Zusammensetzung bei Ni-Fe-Legierungen. b) Widerstandszunahme beim Übergang von dem geordneten zum ungeordneten Zustand.

3. Die ternären Ni-Fe-Co-Legierungen. Um das Verhalten der Kobalt-Atome, welche den Ni-Fe-Legierungen zugesetzt sind, klar hervortreten zu lassen, wurden an den fünf Legierungen, deren Zusammensetzungen sich innerhalb des Perminvargebietes fast auf einer geraden Linie verteilen, die $S-T$ -Kurven aufgenommen. Die Meßresultate an den gealterten Proben sind in der Fig. 3 wiedergegeben. Wie man sieht, steigt die Temperatur der ferromagnetischen Umwandlung mit dem Kobaltzusatz stark an, während die kritische Temperatur der Überstrukturbildung dadurch ein wenig herabgesetzt wird. Die Zerfallswärme der Überstruktur nimmt, wie erwartet wird, mit dem Kobaltgehalt immer mehr ab, sie ist bemerkenswerterweise auch an der Legierung 5% Ni—75% Co noch erkennbar, obgleich ihr Betrag sehr klein ist. Die Frage, welche Arten der Überstruktur zu dieser Anomalie bei den zuletzt genannten Legierungen beitragen, kann man erst beantworten, wenn man weiß, welche Arten der Überstruktur wie Co_3Ni , Co_3Fe , Ni_3Co überhaupt vorkommen. Aber ehe wir auf dieses Problem eingehen, wollen wir an der Legierung 45% Ni—30% Fe—25% Co, die im allgemeinen als Repräsentant der Perminvarlegierung angesehen

wird, noch weiter nach der Ursache der Perminvareigenschaften fragen. In Fig. 4 sind die S — T -Kurven der a) gealterten, b) langsam im Ofen ab-

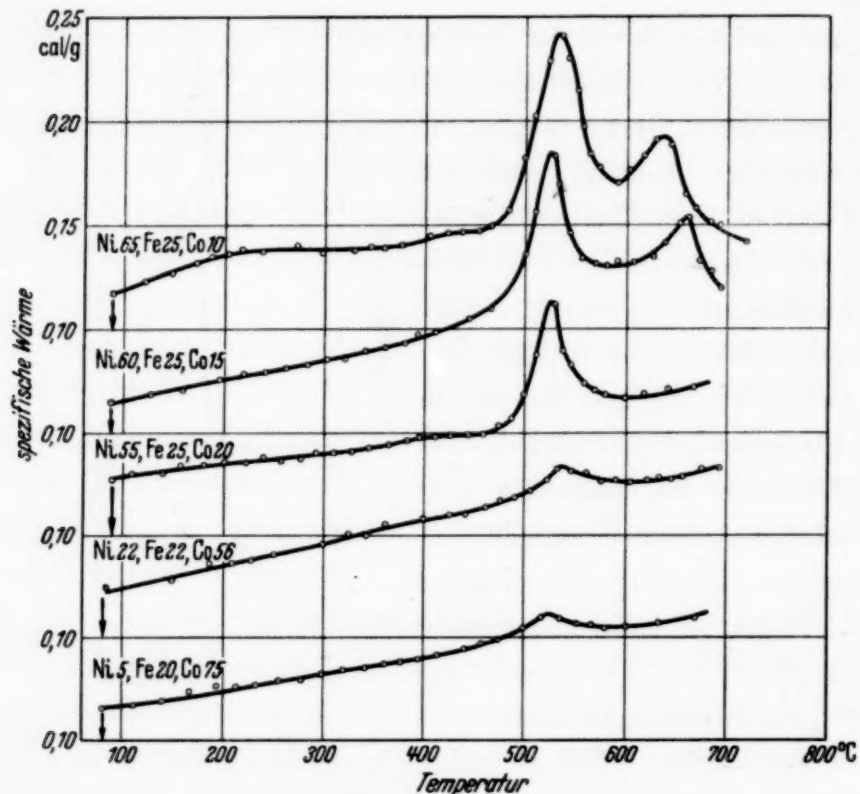


Fig. 3. Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei gealterten Ni-Fe-Co-Legierungen.

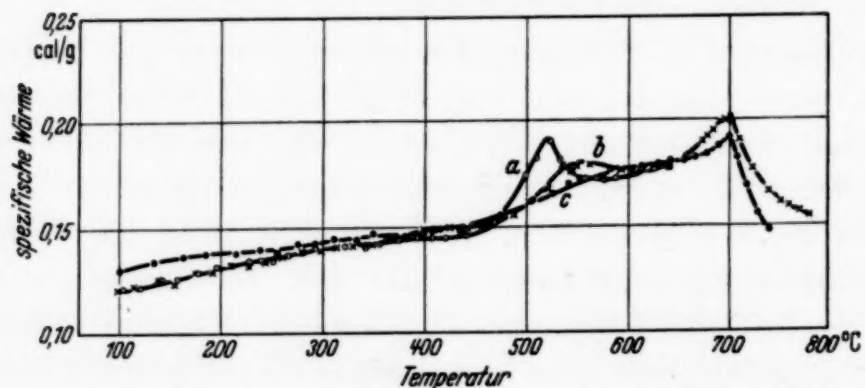


Fig. 4. Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Perminvarlegierung (45% Ni, 30% Fe, 25% Co).

a) gealtert, b) im Ofen abgekühlt; c) im Wasser abgeschreckt.

gekühlten, c) von 800°C in Wasser abgeschreckten Proben gegenübergestellt.

Bei der Betrachtung des allgemeinen Verlaufs der Kurven bemerkt man zunächst, daß ein steiler Zuwachs der spezifischen Wärme nur bei dem gealterten Zustand wahrnehmbar ist, während bei dem abgeschreckten

Zustand die Kurve einen verhältnismäßig glatten Verlauf zeigt. Dieser Vorgang ist kaum anders zu verstehen, als daß in der gealterten Legierung nicht nur die long range order, sondern auch die short range order entwickelt wird, und daß eben in der rasch abgekühlten die letzte Ordnung auch vorhanden ist. Man kann wohl behaupten, daß die short range order, die bei der abgeschreckten Legierung an der Zunahme der spezifischen Wärme beteiligt ist, nicht von vornherein vorhanden ist, sondern erst während der Messung gebildet wird. Da aber eine für diese Bildung verantwortliche Abnahme der spezifischen Wärme keineswegs bemerkbar ist, so muß man sich zwangsläufig vorstellen, daß die Bildung der short range order durch das Abschreckverfahren, wie vollständig es auch sein möge, nicht vollkommen beseitigt werden kann. Auf diesen Umstand wurde schon in unserer früheren Arbeit bei der Ni-Fe-Legierung aufmerksam gemacht.

Durch die vorstehende Behauptung wird die Überstrukturbildung in der Perminvarlegierung in zwei Entwicklungsstufen zerlegt. Sobald die Temperatur bis zu einem günstigen Wert erniedrigt wird, entwickelt sich fast unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit eine gleichmäßige, mit dieser Temperatur im Gleichgewicht stehende short range order. Erst wenn die Temperatur den kritischen Wert erreicht, beginnt die long range order sich von verschiedenen Stellen innerhalb des Kristallites auf Kosten der bisher mit der short range order besetzten Umgebung zu entwickeln. Da die letzte Ordnung sich in ihrer Zusammensetzung möglichst der von Ni_3Fe anpaßt, so kann die Umgebung ihre ursprüngliche Zusammensetzung nicht mehr beibehalten. Mit anderen Worten heißt dies: Je stärker sich die long range order an einer Stelle entwickelt, desto reicher wird ihre Umgebung an Kobalt, und desto unvollständiger wird sie in ihrer short range order. Selbstverständlich erfordert die long range order, im Vergleich zur short range order, zu ihrer Herstellung sehr viel längere Zeit.

Bedenkt man ferner, daß die Anisotropiekonstante der Perminvarlegierungen¹⁾ nach Maßgabe der Zusammensetzungen von positiven zu negativen Werten übergehen kann und umgekehrt (d. h. die leichteste Magnetisierungsrichtung variiert von [001] zu [111] mit der Zusammensetzungsänderung), so bietet es keine Schwierigkeit mehr, genügend gealterten Perminvarlegierungen ungleiche magnetische Eigenschaften zu erteilen. Nehmen wir noch an, daß das mit der long range order besetzte Gebiet mit einer kleineren Anfangspermeabilität als die der sonstigen Stellen behaftet ist, so werden die Perminvareigenschaften damit noch klarer

¹⁾ L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. 51, 136, 1937.

hervortreten. Um einen Vergleich mit den vorstehenden Messungen zu ermöglichen, sind in der Fig. 5 die Magnetisierungs- sowie auch Permeabilitätskurven der verschieden behandelten Perminvarlegierungen graphisch eingezeichnet. Wir ersehen daraus, daß die kleine, aber doch konstante Anfangspermeabilität mit der ungleichmäßigen Bildung der long range order in den Kristalliten zusammenhängt. Die starke Zunahme der maximalen Permeabilität, welche durch die Abkühlung im Magnetfeld erzielt

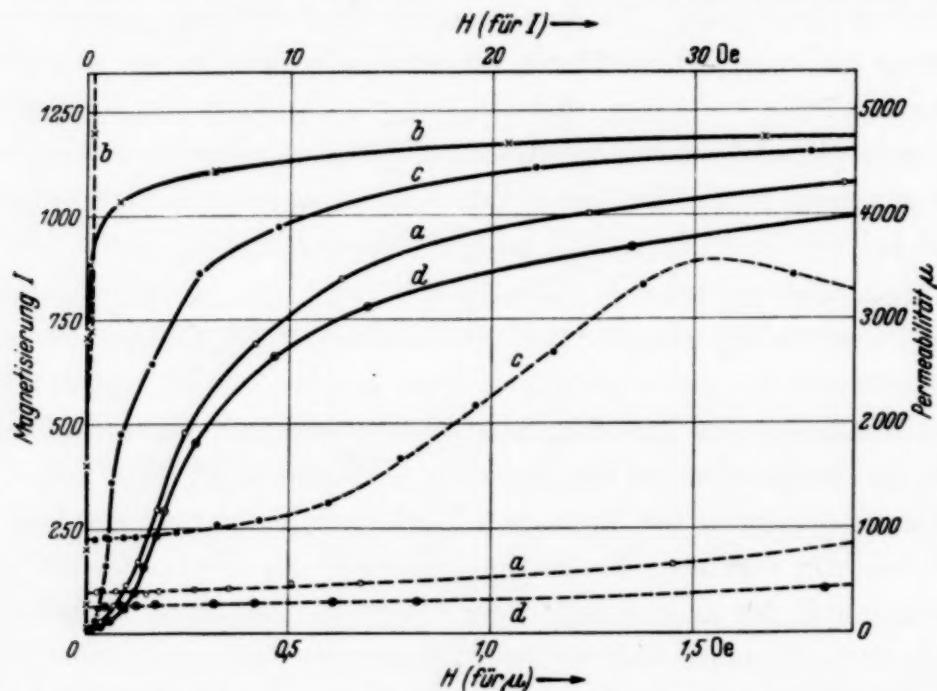


Fig. 5. Magnetisierungs- und Permeabilitätskurven der Perminvarlegierung.

a) im Ofen abgekühlt, b) im Magnetfeld abgekühlt,
c) in der Luft rasch abgekühlt, d) gealtert.

wird, kann offenbar, wie beim Fall der Ni-Fe-Legierungen, auf die Verminderung der Magnetostriktion im Umklappmagnetisierungsgebiete zurückgeführt werden.

Wir fragen noch nach der Art der Überstruktur, welche bei den vorstehenden Vorgängen die wesentliche Rolle spielt. Da die in Frage kommende Zerfallswärme der Legierung desto kleiner wird, je mehr ihre Zusammensetzung von Ni_3Fe abweicht, so möchte man schließen, daß Ni_3Fe die damit eng zusammenhängende Überstruktur sei. Trotzdem wäre es nicht überflüssig, nach dem Vorhandensein der anderen möglichen Arten der Überstruktur, wie z. B. Co_3Ni , Co_3Fe , Ni_3Co , zu fragen. Die ersten zwei Arten braucht man aber nicht in Betracht zu ziehen, weil sie nicht zum jetzt behandelten flächenzentrierten kubischen Gitter, sondern zum hexagonalen bzw. zum raumzentrierten kubischen Gitter gehören. Da diese Gitter aber durch den Zusatz von wenigen Prozenten Eisen bzw. Nickel zum flächen-

zentrierten kubischen Gitter übergehen, so haben wir die Legierungen 20% Ni—5% Fe—75% Co, und 5% Ni—20% Fe—75% Co hergestellt, um die S — T -Kurve des gealterten Zustandes aufzunehmen.

In Fig. 6 sind die S — T -Kurven dieser beiden Legierungen, sowie auch der Legierung mit der Zusammensetzung Ni_3Co wiedergegeben. Wie man ersieht, zeigen die ersten zwei Legierungen oberhalb von 500° C eine ziemlich undeutliche Anomalie, die aber nicht auf den Zerfall der Überstruktur

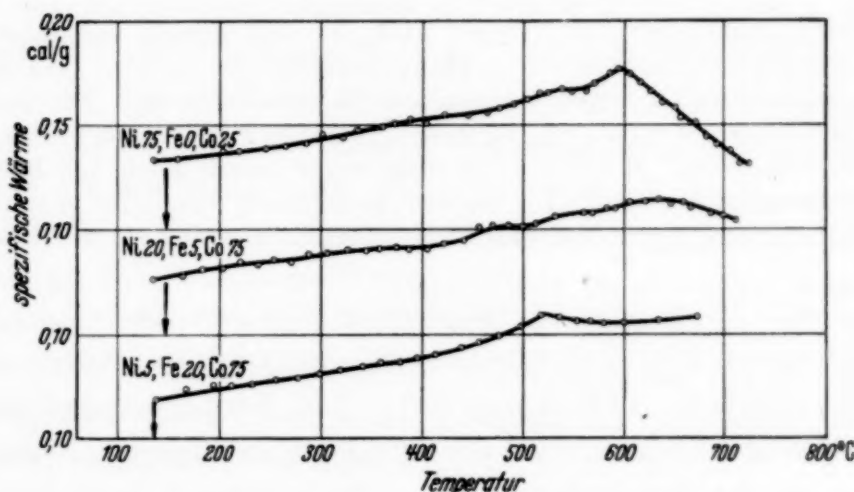


Fig. 6. Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bei Ni-Fe-Co-Legierungen.

von dem Typus Co_3Ni bzw. Co_3Fe zurückgeführt werden darf. Denn da die an den anderen Überstrukturen gemessenen Zerfallswärmen meistens mit dem theoretischen Wert übereinstimmen, der sich aus der kritischen Temperatur und dem Atomgewicht ergibt, so muß darauf verzichtet werden, diese Wärmetönung, die in ihrer Größenordnung außerhalb der theoretisch erwarteten steht, mit dem Zerfall der Überstruktur in Zusammenhang zu bringen. Im Gegensatz dazu erscheint es uns vernünftig, diese Wärmetönung als die Zerfallswärme der darin enthaltenen geringen Menge der Überstruktur Ni_3Fe aufzufassen. An der letzten Legierung zeigt die S — T -Kurve keine Anomalie außer bei der magnetischen Umwandlung. Infolgedessen kann man schließen, daß Ni_3Fe die einzig mögliche Überstruktur ist, welche im Perminvargebiet die Anomalie der spezifischen Wärme verursacht.

Am Schluß möchten wir der Nippon Gakuzyutu Sinkokai für die Gewährung eines Forschungsstipendiums unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Sapporo (Japan), Phys. Inst. d. Kaiserl. Univ. zu Hokkaido, Dez. 1938.

Über das *K*-Röntgenspektrum des Titans und Titanoxyds.

Von V. H. Sanner, Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Februar 1939.)

Das *K*-Röntgenspektrum von Ti und TiO_2 ist mit einem Vakuumspektrographen untersucht worden. Das Emissionsspektrum wurde sowohl mit Kathodenstrahlen als auch mit primärem Röntgenlicht erregt. Für sämtliche untersuchten Linien $K\alpha_1$, α_2 , β_1 , β_2 und β'_5 wurden Einflüsse der chemischen Bindung nachgewiesen. Mit denselben Substanzen wurde auch das *K*-Absorptionsspektrum aufgenommen. Es wurden dabei auch Versuche gemacht, die „Umlegemethode“ zur Messung der Absorptionskanten zu benutzen.

Einleitung. Die meisten Untersuchungen über dem Einfluß der chemischen Bindung auf dem *K*-Röntgenemissionsspektrum sind bisher nur mit Elementen unterhalb 19 K ausgeführt. Der Verschiebungseffekt wird ja mit wachsender Ordnungszahl des emittierenden Elements kleiner, und wenn man zu der Metallgruppe 19 K — 29 Cu kommt, muß man schon sehr genau messen, um eindeutige Resultate zu bekommen. Einige Forscher haben den Effekt in diesem Gebiet studiert, z. B. Yoshida¹⁾ 1933 und Tanaka und Okuno²⁾ 1934 bis 1936, aber man kann nicht sagen, daß ihre Resultate ganz einwandfrei sind. Es scheint aber festzustehen, daß bei den niedrigen Elementen dieser Gruppe ein Effekt bemerkbar und meßbar ist. Die älteren Präzisionsmessungen in der *K*-Gruppe dieser Elemente wurden ohne Rücksicht auf diesen Effekt ausgeführt. Es scheint darum von Bedeutung zu sein, besonders mit Rücksicht auf die Verwendbarkeit der Linien als relative Bezugslinien, die Wellenlängen der *K*-Linien dieser Elemente mit guter Genauigkeit zu messen und dabei sowohl das reine Element als auch seine chemischen Verbindungen als Strahlungsquelle zu benutzen. Um entscheiden zu können, in welchem Grade das Präparat auf der Antikathode durch die Beschießung mit Kathodenstrahlen beeinflusst wird, wurden die Aufnahmen sowohl mit Primär- als auch mit Fluoreszenzerregung gemacht.

Der Einfluß der chemischen Bindung auf die *K*-Absorptionsspektren ist bei den erwähnten Elementen noch erheblich. Die Verschiebung ist

¹⁾ S. Yoshida, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **20**, 298, 1933. — ²⁾ S. Tanaka u. G. Okuno, Jap. Journ. Phys. **9**, 75, 1934; **10**, 1, 1935; **10**, 45, 1935; Proc. Phys.-Math. Soc. **17**, 540, 1936; G. Okuno, ebenda **18**, 306, 1936.

auch von mehreren Forschern, wie von Coster¹⁾ und Lindh²⁾, gemessen worden. Ein Vergleich der in den jetzigen Wellenlängentabellen vorkommenden Werte der K -Emissionslinien und der K -Absorptionskante eines und desselben Elements zeigt bisweilen eine gewisse Unsicherheit, z. B. dann, wenn es sich um die Lage der Absorptionskante relativ zu den Emissionslinien handelt. Die Ursache liegt vor allem darin, daß einige Forscher sich nur auf die Emissionslinien beschränkt haben, während andere nur die Absorptionskanten untersucht haben, wobei verschiedene Verbindungen des emittierenden bzw. absorbierenden Atoms benutzt worden sind. Um in dieser Hinsicht vergleichbare Wellenlängen zu bekommen, habe ich in meinen jetzigen Untersuchungen, über die diese Arbeit nur einen kurzen Bericht gibt, gleichzeitig mit den Emissionslinien auch die Absorptionsspektren aufgenommen. Ich habe dabei auch den Versuch gemacht, die Siegbahnsche Umlegemethode für die Absorptionsspektren zu benutzen. Selbstverständlich muß man bei dieser Methode mit der Wahl des Abstandes zwischen den beiden Absorptionskanten auf der Platte sehr vorsichtig sein, damit man keine Überlagerung von Feinstrukturlinien und Absorptionskanten bekommt.

Experimentelles. Für die Untersuchungen wurde ein Vakuumspektrograph nach Siegbahn benutzt. Eine Beschreibung desselben findet man in Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“, S. 114 u. f. An die Metallröntgenröhre konnte entweder die Glühkathode und die Antikathode für Primärstrahlung oder auch Elektroden zur Erzeugung von Röntgenspektren nach der Sekundärstrahlungsmethode angesetzt werden. Die Elektroden für die Sekundärstrahlung waren im Prinzip den von Alexander und Faessler³⁾ benutzten Elektroden ähnlich.

Die Justierung des Spektrographen wurde in üblicher Weise vorgenommen. Die Hauptschwierigkeit lag darin, die reflektierende Ebene des Kristalls genau mit der Drehachse zusammenfallen zu lassen. Folgendes Verfahren wurde daher benutzt. Nachdem die Kristallebene so genau wie möglich mit Hilfe einer Elfenbeinspitze und eines Mikroskops in die Drehachse eingestellt war, wurden einige Probeplatten von $\text{Cu } K\alpha$ in erster Ordnung nach der „Umlegemethode“ aufgenommen und ausgemessen. Nun ist ja die Wellenlänge der $\text{Cu } K\alpha$ sehr genau bekannt, so daß die Werte von $\text{Cu } K\alpha_1 \lambda = 1537,395 \text{ X-E.}$, $\varphi = 14^\circ 42' 3'',9$ und von $\text{Cu } K\alpha_2 = 1541,232$; $\varphi = 14^\circ 44' 19'',0$ wenigstens auf 0,02 X-E. sicher

¹⁾ D. Coster. ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924. — ²⁾ A. E. Lindh, ebenda **31**, 210, 1925. — ³⁾ E. Alexander u. A. Faessler, ebenda **68**, 260, 1931.

sein dürften. Der Kristall wurde dann so justiert, daß sich diese Werte ergaben; dabei war eine Verschiebung um nur 0,002 mm erforderlich. Cu $K\alpha$ wurde auch in zweiter Ordnung gemessen, wobei dieselben Wellenlängenwerte erhalten wurden. Als Gitter diente ein Kalkspatkristall.

Ergebnisse. Alle Emissionslinien wurden relativ zu Cu $K\alpha$ in erster Ordnung gemessen, und zwar in der Weise, daß nach Aufnahme der gesuchten Linien der Plattenhalter und der Kristalltisch soweit gedreht wurden, daß nunmehr die Kupferlinien in einen Abstand von 0,5 bis 1 mm von den gesuchten Linien fallen mußten. Die Absorptionskanten wurden teils in derselben Weise relativ zu $WL\alpha_2 = 1484,38$; $\varphi = 14^\circ 10' 59'',9$ gemessen, teils aber auch nach der Umlegemethode. Die folgenden Tabellen geben die Mittelwerte der Wellenlängen wieder, wobei jede Wellenlänge auf zwei bis vier Platten ausgemessen wurde.

Tabelle 1. Primärspektrum. Spannung: 16 kV, Stromstärke: 10 bis 12 mA, Exponierungsdauer: 5 bis 45 Minuten.

	$K \alpha_1$	$K \alpha_2$	$K \beta_1$	$K \beta_5$	$K \beta'_5$
Ti . . .	2742,86	2746,51	2508,74	2493,09	
Ti O ₂ . .	2743,31	2746,74	2508,89	2493,61	2501,1

Tabelle 2. Sekundärspektrum. Spannung: 18 kV, Stromstärke: 30 mA, Exponierungsdauer: $\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden.

	$K \alpha_1$	$K \alpha_2$	$K \beta_1$	$K \beta_5$
Ti . . .	2742,87	2746,50	2508,76	2493,06
Ti O ₂ . .	2743,33	2746,72	2508,92	2493,67

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß die Primärstrahlmethode und die Sekundärstrahlmethode dieselben Wellenlängenwerte ergeben. Doch muß man bei Verwendung der Primärstrahlmethode sehr vorsichtig sein. Es zeigte sich nämlich, daß reines Titan leicht oxydiert, jedenfalls dann, wenn das Vakuum nicht sehr gut ist. Pulverisiertes Titan wird wahrscheinlich auch in Luft nach einiger Zeit oxydiert. Bei meinem ersten Versuch mit Titan benutzte ich altes Titan und erhielt sehr hohe Wellenlängenwerte. Daß dieses Titan wirklich oxydiert war, zeigte sein Absorptionsspektrum, in dem eine sehr deutliche Oxydkante auftrat. Dagegen habe ich beim Ti O₂ Veränderungen niemals bemerkt. Wenn man also das Titanspektrum als Bezugsspektrum benutzen will, so wird man nicht reines Titan, sondern Titanoxyd verwenden.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, geben die Umlegemethode und die Referenzmethode gut übereinstimmende Werte. In Fig. 1 ist eine doppel-seitige Aufnahme wiedergegeben.

Tabelle 3. Absorptionsspektrum. Spannung: 7,5 kV, Stromstärke: 60 mA, Exponierungsdauer: 1 bis 2 Stunden.

	Umlegemethode	Referenzmethode	Mittelwert
Ti K_1 -Kante	2492,09	2492,20	2492,15
Ti K_2 -Kante	2489,77	2489,91	2489,85
Ti O ₂ K -Kante	2483,58	2483,43	2483,5

Um die Übereinstimmung zwischen den mit verschiedenen Platten erhaltenen Wellenlängenwerten zu zeigen, wird in Tabelle 4 eine Meßreihe



Fig. 1. K -Absorptionskante des TiO_2 mit der Umlegemethode aufgenommen (natürliche Größe).

wiedergegeben. Die relative Meßgenauigkeit dürfte für die α -Linien etwa 0,07 X-E., für die β_1 -Linie 0,12 X-E. und für die K -Kanten 0,3 X-E. betragen.

Tabelle 4. Ti $K\alpha$ -Primärspektrum.

Platte	$K \alpha_1$	$K \alpha_2$
S 95	2742,84	2746,48
S 96	2742,83	2746,49
S 113	2742,86	2746,51

Diskussion der Resultate. Die folgenden Tabellen geben einen Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren¹⁾. Die von v. Friesen²⁾ gegebenen Werte liegen zwischen den vom Verfasser für Ti und TiO_2 gefundenen Werten, und zwar näher den TiO_2 -Werten. Weiter haben der Verfasser sowie Yoshida die Linie $K\beta'_5$ nur in dem Oxydspektrum gefunden. Wahrscheinlich war das von v. Friesen verwendete Metall zum Teil oxydiert. Die Ti $K\alpha$ -Werte Okunos liegen sehr hoch und können kaum reell sein. Die Untersuchung Okunos schließt auch die nächst höheren Elemente ein; er findet meistens eine positive Verschiebung Δ , die mit sinkenden Atom-

¹⁾ Vgl. auch J. A. Bearden u. C. H. Shaw, Phys. Rev. **48**, 18, 1935.

²⁾ S. v. Friesen, ZS. f. Phys. **58**, 781, 1929.

Tabelle 5. Vergleich der Messungen verschiedener Autoren.

	v. Friesen	Okuno	Verfasser
Ti $K\alpha_1$	2743,11	2743,58	2742,87
TiO ₂ $K\alpha_1$	—	2743,33	2743,32
Ti $K\alpha_2$	2746,65	2747,46	2746,51
TiO ₂ $K\alpha_2$	—	2747,04	2746,73
Ti $K\beta_1$	2508,90	2509,18	2508,75
TiO ₂ $K\beta_1$	—	2509,15	2508,91

Tabelle 6. Vergleich der Messungen verschiedener Autoren.

	v. Friesen	Yoshida	Verfasser
Ti $K\beta_5$	2493,49	2492,8	2493,07
TiO ₂ $K\beta_5$	—	2493,6	2493,64
Ti $K\beta'_5$	2501,3	—	—
TiO ₂ $K\beta'_5$	—	2500,4	2501,1

zahlen größer wird, um bei Titan plötzlich negativ zu werden. Die vom Verfasser gefundenen Werte dagegen fügen sich sehr gut in seine Δ -Reihe ein. Die Verschiebung zwischen Ti $K\beta_1$ und TiO₂ $K\beta_1$ ist klein. Wie mehrere Verfasser hervorgehoben haben, ist $K\beta'$ bei Titan nicht von $K\beta_1$ getrennt, sondern bildet ein schwaches Band an der langwelligen Seite der β_1 -Linie. β_1 wird deswegen unsymmetrisch, und eine genaue Vermessung ist etwas schwierig.

Auch die Linie $K\beta_5$ ist unsymmetrisch. Es scheint, als ob ihre kurzwellige Seite wie eine Absorptionskante endet. Ihre Struktur scheint auch von der chemischen Bindung abhängig zu sein. Darum ist es schwer, verlässliche Wellenlängenwerte zu erhalten, so daß die vom Verfasser oben angegebenen Werte nur als vorläufig angesehen werden können. Es ist die Absicht des Verfassers, diese Linie für Ti und seine Nachbarelemente näher zu untersuchen.

Tabelle 7. Absorptionskanten.

	Coster	Lindh	Verfasser
Ti K_1 -Kante . .	2484,0	2491,2	2492,15
TiO ₂ K_1 -Kante	2482,9	2482,6	2483,5
Ti K_2 -Kante . .	—	—	2489,9

Die Werte Costers für die Ti-Kante sind offenbar viel zu klein, wie schon Lindh hervorgehoben hat. Lindh nimmt an, daß Coster nicht reines Titan, sondern oxydiertes Titan benutzt hat, was durchaus möglich ist. Doch ist es bei der von Coster benutzten Spannung auch denkbar,

daß die Wolframlinie $L\beta_2$ ($\lambda = 1242$ X-E.) in zweiter Ordnung die Messung gestört hat. Die Kante des Ti ist mindestens doppelt, während die Kante des TiO_2 nur einstufig erscheint.

Zum Schluß wird eine zusammenfassende Tabelle über die Verschiebung $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2 = \Delta$ gegeben.

Tabelle 8. Verschiebung $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$.

	$\Delta \lambda$	$\Delta \frac{\nu}{R}$	Δ Volt
$K\alpha_1$	+ 0,45	- 0,055	- 0,6
$K\alpha_2$	+ 0,22	- 0,026	- 0,3
$K\beta_1$	+ 0,16	- 0,023	- 0,3
$K\beta_5$	+ 0,6	- 0,09	- 1,3
K_1 -Kante	- 8,65	+ 1,27	+ 18,0

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Axel E. Lindh, will ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein großes Entgegenkommen während ihres Fortgangs meinen besten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1939.

Die Umwandlung des Bors durch langsame Neutronen unter Aussendung von α -Teilchen und Protonen.

Von **W. Maurer**, Darmstadt und **J. B. Fisk ***, Chapel Hill N. C. z. Z. Heidelberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1939.)

Die Umwandlung des B^{10} durch langsame Neutronen wird in einer Ionisationskammer mit BCl_3 -Dampf und Proportionalverstärker an etwa 40000 Einzelprozessen untersucht. Als Kerntrümmer treten nicht nur, wie bisher beobachtet, α -Teilchen sondern auch Protonen auf. Die beiden Teilchenarten werden den beiden Prozessen ${}_5B^{10}(n, \alpha){}_3Li^7$ und ${}_5B^{10}(n, p){}_4Be^{10}$ zugeordnet. Bei den (n, α) -Umwandlungen treten vier bis fünf Energiegruppen auf. Die energiereichste Gruppe liegt bei 2,90 e-MV und stimmt mit der aus den Kernmassen errechneten Energietönung von $Q = 2,98$ e-MV gut überein. Aus dem gegenseitigen Abstand der Gruppen ergeben sich für Li^7 drei bis vier Anregungsstufen bei $E = 200, 410, 640, (840?)$ e-kV, in Übereinstimmung mit anderen Kernreaktionen, die ebenfalls zu angeregten Li^7 -Kernen führen.

1. Einleitung. Chadwick und Goldhaber¹⁾ beobachteten zum ersten Male Kernumwandlungen mit Teilchenemission durch langsame, thermische Neutronen. Außer den heute bekannten Umwandlungen ${}_3Li^6(n, \alpha){}_1H^3$, ${}_5B^{10}(n, \alpha){}_3Li^7$ und ${}_7N^{14}(n, p){}_6C^{14}$ könnten auf Grund der bekannten Kernmassen auch die Prozesse ${}_5B^{10}(n, p){}_4Be^{10}$, ${}_5B^{10}(n, 2\alpha){}_1H^3$ und ${}_9F^{19}(n, \alpha){}_7N^{16}$ mit langsamen Neutronen vorkommen. Die drei letzteren sind noch unbekannt. In dieser Arbeit sollen die beiden Borumwandlungen (1) und (2) behandelt werden. Über die Umwandlung



ist sehr oft gearbeitet worden²⁾. Für sie folgt aus den bekannten Kernmassen eine Energietönung von $Q = 2,98$ e-MV³⁾. Der noch unbekannte Prozeß



*) Harvard-University Society of Fellows.

- ¹⁾ C. Chadwick u. M. Goldhaber, *Nature* **135**, 65, 1935; *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **31**, 612, 1935. — ²⁾ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **149**, 522, 1935; C. Chadwick u. M. Goldhaber, *Nature* **135**, 65, 1935; *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **31**, 612, 1935; H. J. Taylor u. M. Goldhaber, *Nature* **135**, 341, 1935; B. Kurtschatow, I. Kurtschatow u. G. Latichev, *C. R.* **200**, 1199, 1935; A. H. Taylor, *Proc. Phys. Soc. London* **47**, 873, 1935; A. H. Taylor, V. D. Dabholkar, ebenda **48**, 285, 1936; D. Roaf, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **153**, 568, 1936; R. I. Walen, *C. R.* **202**, 1500, 1936; J. Rotblat, *Nature* **138**, 202, 1936; E. Fünfer, *Ann. d. Phys.* **29**, 1, 1937; O. Haxel, *ZS. f. Phys.* **104**, 540, 1937; C. O'Ceillaigh u. W. T. Davies, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **167** 81, 1938; I. C. Bower, E. Bretscher u. C. W. Gilbert, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **34**, 290, 1938; M. S. Livingston u. J. G. Hoffman, *Phys. Rev.* **53**, 227, 1938. ³⁾ M. S. Livingston u. H. A. Bethe, *Rev. mod. Phys.* **9**, 373, 1937.

sollte nach den Kernmassen eine Energietönung von $Q = 0,41 \text{ e-MV}$ ¹⁾ haben.

Bei der Untersuchung von Kernumwandlungen mit Teilchenaussendung kann man prinzipiell auf zweierlei Weise vorgehen: 1. Man mißt z. B. in der Nebelkammer die *Reichweiten* der auftretenden Kerntrümmer [bei (1): $R_\alpha + R_{\text{Li}}$] und ermittelt aus der Energie-Reichweite-Beziehung die Energietönung; oder 2. man bestimmt direkt die bei der Umwandlung freiwerdende *Energie* [bei (1): $E_\alpha + E_{\text{Li}}$], etwa mit Ionisationskammer und Proportionalverstärker oder mit dem Hoffmannschen Elektrometer. Die bisherigen Untersuchungen der Borumwandlung durch langsame Neutronen bedienten sich vorwiegend der ersten Methode, d. h. es wurden die Reichweiten der auftretenden Kerntrümmer gemessen.

Da es sich hier um Umwandlungen durch Neutronen der Energie Null handelt, ist die bei der Umwandlung frei werdende Energie unmittelbar gleich der Energietönung. Die in den früheren Arbeiten gefundenen Energietönungen sind durchweg und z. T. erheblich kleiner als die Energietönung $Q = 2,98 \text{ e-MV}$, welche sich aus den bekannten Kernmassen ergibt, und zwar auch dann, wenn man die Reichweitemessungen mit der heute angenommenen Energie-Reichweite-Kurve²⁾ neu ausrechnet (siehe Tabelle 1). In der Frage, ob mehrere α -Gruppen auftreten, bestehen große Widersprüche. Das Auftreten mehrerer α -Gruppen würde so zu deuten sein, daß ein Teil der Bor-Umwandlungen zu angeregten Li^7 -Kernen führt. Fünfer³⁾, Rotblat⁴⁾, Walen⁵⁾ und Bower, Bretscher u. Gilbert⁶⁾ finden nur eine Gruppe. Haxel⁷⁾, O'Ceillaigh und Davies⁸⁾, Livingston und Hoffman⁹⁾ berichten über eine zweite, energieärmere α -Gruppe, stimmen aber in ihrem Energiewert nicht überein. Aus den bisherigen Arbeiten läßt sich also über die Energietönung der Reaktion (1) und über die Energieniveaus von Li^7 nichts Sicheres aussagen.

Unter diesen Umständen erschien es wünschenswert, auch einmal möglichst genaue Messungen an der Borumwandlung nach der zweiten obengenannten Methode auszuführen, und zwar mit einer gasförmigen Borverbindung in einer Ionisationskammer und Proportionalverstärker.

¹⁾ M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. mod. Phys. **9**, 373, 1937. —

²⁾ M. G. Holloway u. M. S. Livingston, Phys. Rev. **54**, 18, 1938. —

³⁾ E. Fünfer, Ann. d. Phys. **29**, 1, 1937. — ⁴⁾ J. Rotblat, Nature **138**, 202, 1936. — ⁵⁾ R. I. Walen, C. R. **202**, 1500, 1936. — ⁶⁾ I. C. Bower,

E. Bretscher u. C. W. Gilbert, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 290, 1938. —

⁷⁾ O. Haxel, ZS. f. Phys. **104**, 540, 1937. — ⁸⁾ C. O'Ceillaigh u. W. T. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **167**, 81, 1938. — ⁹⁾ M. S. Livingston

u. J. G. Hoffman, Phys. Rev. **53**, 227, 1938.

Tabelle 1. Zusammenstellung der bisher gefundenen Energietönungen bei der Umwandlung ${}_5\text{B}^{10} (n, \alpha) {}_3\text{Li}^7$ *).

Autor	Energietönung in e-MV
Walen ¹⁾	2,55
Rotblat ²⁾	2,41
Fünfer ³⁾	2,56
Haxel ⁴⁾	2,83
O'Ceillaigh, Davies ⁵⁾	2,66
Bower, Bretscher, Gilbert ⁶⁾	2,15
Livingston, Hoffman ⁷⁾	2,75
Diese Arbeit	2,90
Aus den Massen nach Livingston und Bethe berechnet ⁸⁾	2,98

*) Eine Zusammenstellung der gemessenen Reichweiten findet man bei O'Ceillaigh und Davies [Proc. Roy. Soc. London (A) **167**, 81, 1938].

Diese Methode bietet hier drei Vorteile: 1. Sie liefert unmittelbar Energietönungen und macht eine Benutzung der nur ungenau bekannten Energie-Reichweite-Kurve überflüssig. Die einzige Voraussetzung hierbei, daß nämlich der Energieverbrauch pro Ionenpaar konstant ist, kann als hinreichend erfüllt gelten. 2. Es läßt sich in kurzer Zeit leicht eine viel größere Zahl von Borumwandlungen beobachten, als z. B. mit der Nebelkammermethode. 3. Da die Protonen des noch unbekannten Prozesses (2) und die α -Teilchen des Prozesses (1) zufällig ungefähr *gleiche Reichweite* haben sollten, ist es nicht ausgeschlossen, daß bei den bisherigen Reichweitemessungen Protonen mit α -Teilchen verwechselt, d. h. nicht erkannt worden sind. Da die bei (1) und (2) frei werdenden *Energien* aber stark verschieden sind, ist eine Verwechslung bei Bestimmung der Energien ausgeschlossen. Im folgenden wird über eine eingehende Untersuchung der Borumwandlungen durch langsame Neutronen in einer mit gasförmigem Bortrichlorid-dampf gefüllten Ionisationskammer und linearem 4-Röhrenverstärker berichtet.

2. *Versuchsanordnung und Meßergebnisse.* Ein schematisches Bild der Ionisationskammer, in der die Borumwandlungen stattfanden, gibt Fig. 1. Die mittlere Elektrode war mit dem Eingangsgitter eines Proportionalverstärkers verbunden. Diese Elektrode, der sie umgebende Schutz-

¹⁾ R. I. Walen, C. R. **202**, 1500, 1936. — ²⁾ J. Rotblat, Nature **138**, 202, 1936. — ³⁾ E. Fünfer, Ann. d. Phys. **29**, 1, 1937. — ⁴⁾ O. Haxel, ZS. f. Phys. **104**, 540, 1937. — ⁵⁾ C. O'Ceillaigh u. W. T. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **167**, 81, 1938. — ⁶⁾ I. C. Bower, E. Bretscher u. C. W. Gilbert, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 290, 1938. — ⁷⁾ M. S. Livingston u. J. G. Hoffman, Phys. Rev. **53**, 227, 1938. — ⁸⁾ M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. mod. Phys. **9**, 373, 1937.

ring und der ganze zylindrische Topf befanden sich auf Erdpotential. An den beiden oben und unten isoliert eingeführten Platten lag eine Spannung von etwa 8000 Volt, die einem Stabilisator nach Medicus entnommen wurde. Die Kammer war so dimensioniert, daß das elektrische Feld zwischen den Hochspannung führenden Platten und der mittleren Elektrode weitgehend homogen war. Die Kammer wurde mit Bortrichloriddampf von 70 bis 210 mm Hg gefüllt. Alle Isolationen wurden durch einen Paraffinüberzug gegen eine chemische Zersetzung durch das BCl_3 geschützt. Zur absoluten Eichung befand sich in der Ionisationskammer ein schwaches Poloniumpräparat. Seine Anordnung und der durch die Po- α -Strahlen

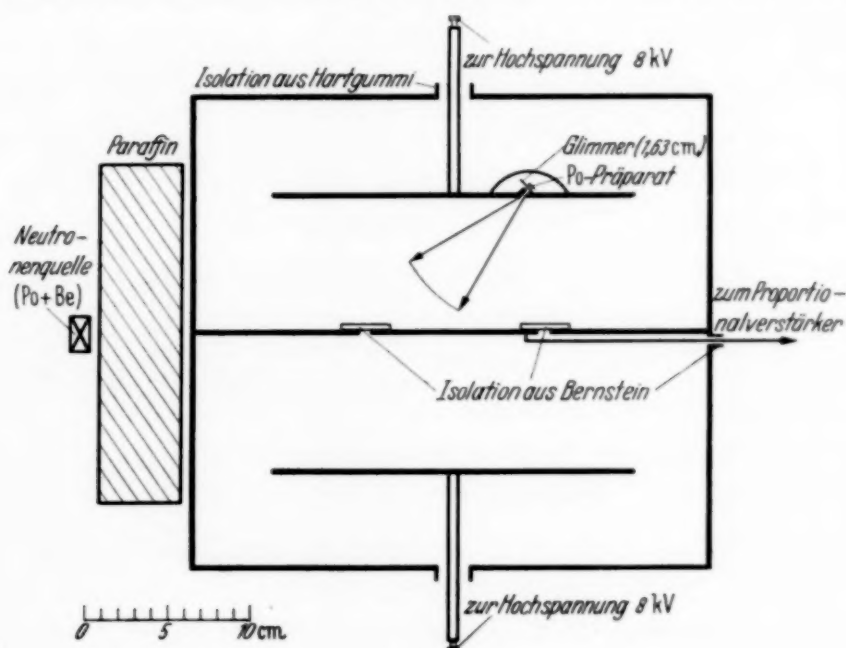


Fig. 1. Ionisationskammer.

ausgeleuchtete Raumwinkel gehen aus Fig. 1 hervor. Da bei den kleinsten verwandten BCl_3 -Drucken die Reichweite der unabgebremsten Po- α -Teilchen größer war als das Luftäquivalent der Kammerdiagonale, wurden die α -Teilchen durch eine gut homogene Glimmerfolie von 16,3 mm Luftäquivalent [gemessen mit dem Fränzschen Instrument¹⁾] vor dem Blendenkanal auf 3,65 e-MV abgebremst. Hierzu kommt noch die Abbremsung durch das BCl_3 im Blendenkanal; diese hängt vom Druck ab und ist leicht zu berechnen. Das Po-Präparat gab sechs α -Teilchen in der Minute. Es wurde bei allen Meßreihen laufend mitregistriert und diente als dauernde Kontrolle der Empfindlichkeit und des Auflösungsvermögens der gesamten Anordnung. Als Neutronenquelle diente ein (Po + Be)-Präparat von

¹⁾ H. Fränz, ZS. f. Phys. **44**, 757, 1927.

2 mC Stärke. Zur Verlangsamung der Neutronen befanden sich zwischen Präparat und Kammer 5 cm Paraffin. Die bei den Borumwandlungen in der Ionisationskammer auftretenden Ionisationsstöße wurden mit einem bereits in früheren Arbeiten des Instituts beschriebenen Proportionalverstärker¹⁾ verstärkt und mit einem Schleifenzillographen photographisch registriert. Die Proportionalität des Verstärkers wurde geprüft. Fig. 2

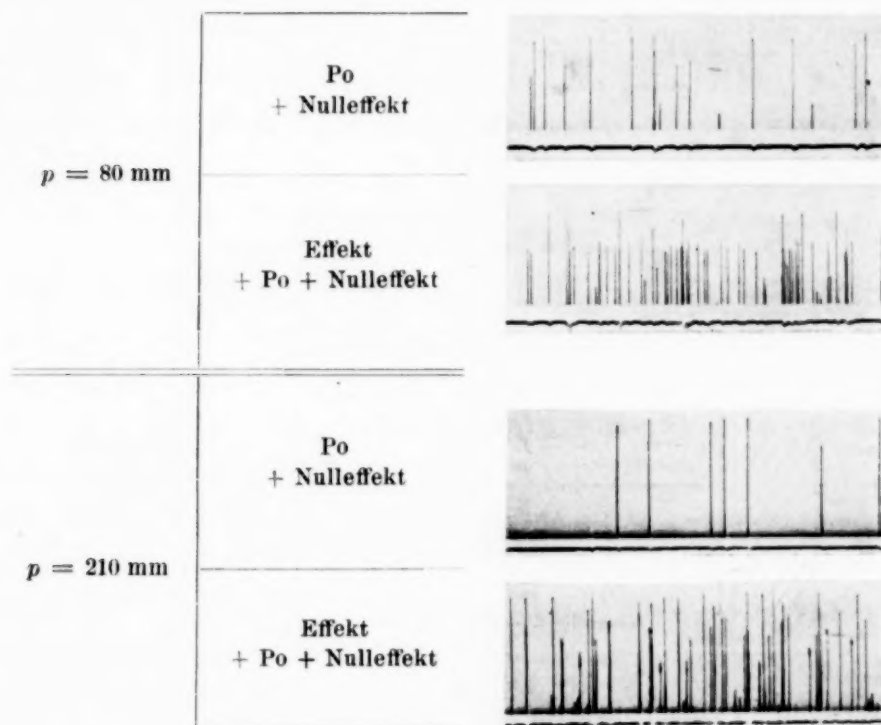


Fig. 2. Registrierstreifen zu den Energieverteilungskurven der Fig. 4.

zeigt einige Registrierstreifen. Da bei solchen Registrierungen die Nulllinie stark überstrahlt und dadurch verbreitert wird, wurde sie mit einem geometrischen Filter im Lichtstrahlengang so geschwächt, daß ihre Belichtung derjenigen in den Ausschlägen des Lichtzeigers etwa gleich war. Die Länge der Ausschläge ließ sich so wesentlich genauer bestimmen. Um die akustischen Störungen und den Einfluß der Bodenunruhe so klein wie möglich zu machen, wurde nachts registriert. Auf diese Weise ließ sich ein so großes Auflösungsvermögen erreichen, wie man es von einer solchen Anordnung überhaupt erwarten kann. Nach einer Einlaufzeit von einigen Stunden blieb die Empfindlichkeit des Verstärkers bei Registrierungen über mehrere Stunden ohne Nachregulierung meist innerhalb 1 bis 2% konstant. Die Auswertung der Registrierstreifen erfolgte wie üblich in der

¹⁾ E. Wilhelmy, ZS. f. Phys. **107**, 769, 1937.

Weise, daß die Breite des Registrierstreifens in 50 Intervalle aufgeteilt und die Häufigkeit der Ausschläge in den einzelnen Längenintervallen bestimmt wurde. Die Ergebnisse solcher Auszählungen für Registrierungen bei verschiedenen BCl_3 -Drucken enthalten Fig. 4 und 5. Die Breite der Po- α -Spitze ist ein Maß für das Auflösungsvermögen. Durch Abstandsänderung des Neutronenpräparats von der Ionisationskammer wurde die Größe des Umwandlungseffektes auf einen passenden Wert eingestellt. Daher kommt es, daß bei allen Registrierungen der Fig. 4 und 5 die Umwandlungen und die α -Teilchen etwa gleich hohe Maxima geben. Bei den einzelnen BCl_3 -Drucken liegt die Po- α -Spitze bei etwas verschiedenen Energien, weil mit wachsendem BCl_3 -Druck das von der Po-Reichweite abzuziehende Luftäquivalent des Blendenkanals größer wird (siehe Fig. 1). Im Verlauf dieser Untersuchung wurden rund 40000 Borumwandlungen in einer Registrierzeit von insgesamt 16 Stunden beobachtet.

3. *Zuordnung des Effekts.* Die in den Verteilungskurven der Fig. 4 und 5 ganz rechts gezeichnete Spitze rührt von dem Polonium-Eichpräparat in der Ionisationskammer her. Der Nulleffekt der Kammer betrug nur wenige % des Effekts. Wegen seiner gleichmäßigen Verteilung wurde er in den meisten Fällen nicht extra registriert. Der übrigbleibende Effekt setzt sich zusammen aus Bor- und möglicherweise Chlorumwandlungen, außerdem aus Bor- und Chlorrückstoßkernen, welche von der elastischen Streuung schneller, im Paraffin nur wenig verlangsamter Neutronen herrühren. Eine Vergleichsregistrierung mit einer mit Chloroformdampf gefüllten Ionisationskammer zeigte, daß das Chlor keinen merklichen Beitrag zum Effekt liefert. Um zu untersuchen, inwieweit der Effekt nicht von langsamen, sondern von schnellen Neutronen herrührt, wurden die Neutronen, nachdem sie das Paraffin durchlaufen hatten, mit einem Cadmiumblech von 1 mm Dicke gefiltert. Durch diese Filterung ging die Zahl der Borumwandlungen auf 16% zurück. Die Energieverteilungskurve der Borumwandlungen mit gefilterten Neutronen hat, wie Fig. 3 zeigt, dieselbe Form wie diejenige für ungefilterte Neutronen (Fig. 4 unten). Alle Ordinaten der mit ungefilterten Neutronen erhaltenen Energieverteilungskurve gingen in gleicher Weise auf 16% zurück. Subtrahiert man die Kurve für gefilterte Neutronen von derjenigen für ungefilterte Neutronen (Fig. 4 unten), so erhält man die Energieverteilungskurve der Borumwandlungen, welche allein von in Cd absorbierbaren Neutronen herrühren. Diese Kurve würde mit derjenigen in Fig. 4 unten übereinstimmen. Der Resteffekt, der bei Cd-Filterung noch bleibt, erklärt sich daraus, daß Cd bekanntlich nicht alle thermischen Neutronen absorbiert und den Ausläufer der thermischen

Neutronen noch hindurch läßt. Der beobachtete Effekt rührt also praktisch ganz von Umwandlungen des Bors mit langsamen Neutronen her. Daraus

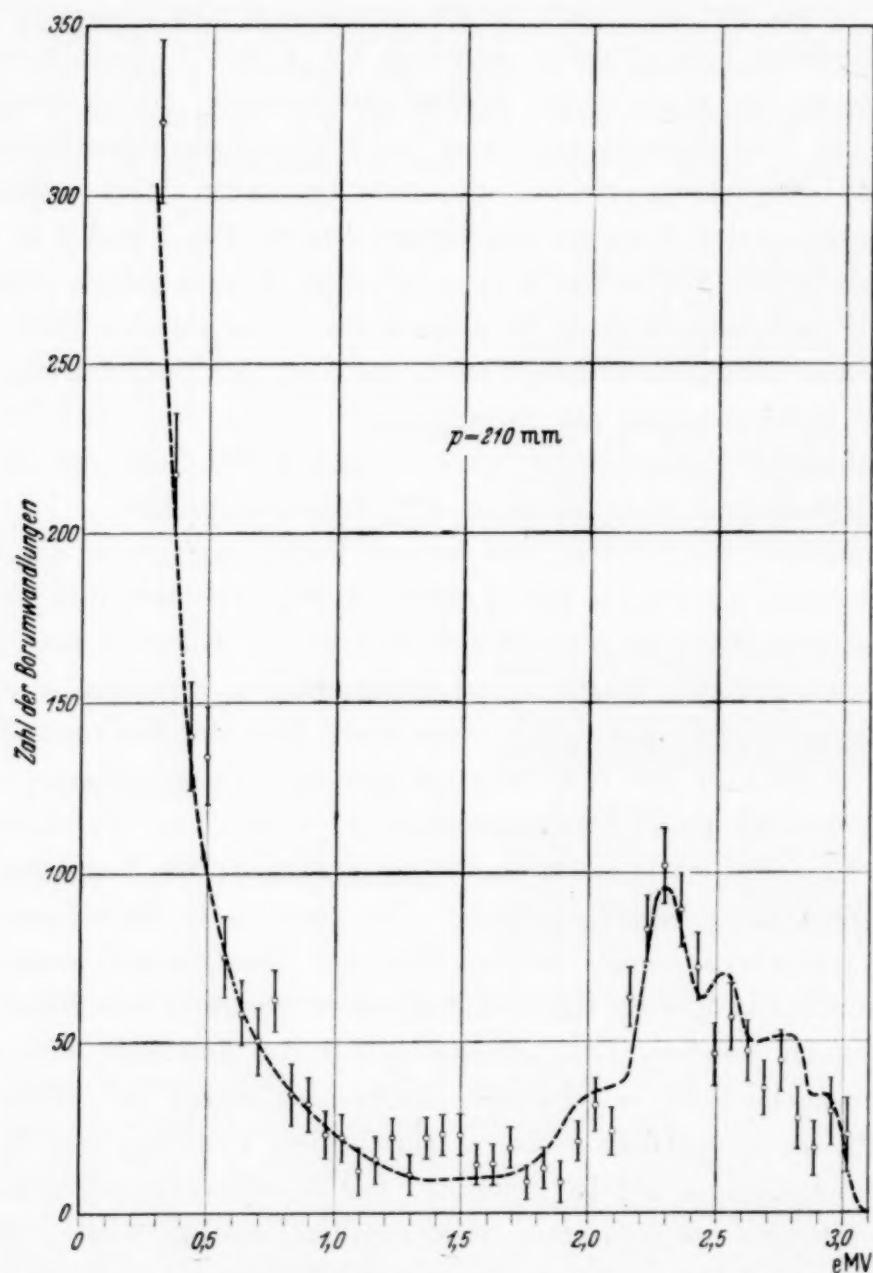


Fig. 3. Energieverteilungskurve der Bortrümmer bei Filterung der Neutronen mit Cadmium.

Die Punkte mit statistischem Fehler stellen die Meßpunkte dar. Die gestrichelt eingezeichnete Kurve ist die Energieverteilungskurve für ungefilterte Neutronen aus Fig. 4 unten nach Reduktion der Ordinaten auf 16% (bezogen auf gleiche Registrierzeit).

folgt weiter, daß ein merklicher Beitrag von Bor- und Chlorrückstoßkernen, welche von schnellen Neutronen herrühren, nicht vorliegt.

4. Unterscheidung von α -Teilchen und Protonen durch Änderung des BCl_3 -Druckes in der Ionisationskammer. Die untere Kurve der Fig. 4

enthält das Hauptergebnis dieser Arbeit. Das Ergebnis soll in zwei Teilen diskutiert werden. Vorerst wird auf den Effekt oberhalb 1,2 e-MV eingegangen und danach auf den Abfall der Verteilungskurve unterhalb 1,2 e-MV.

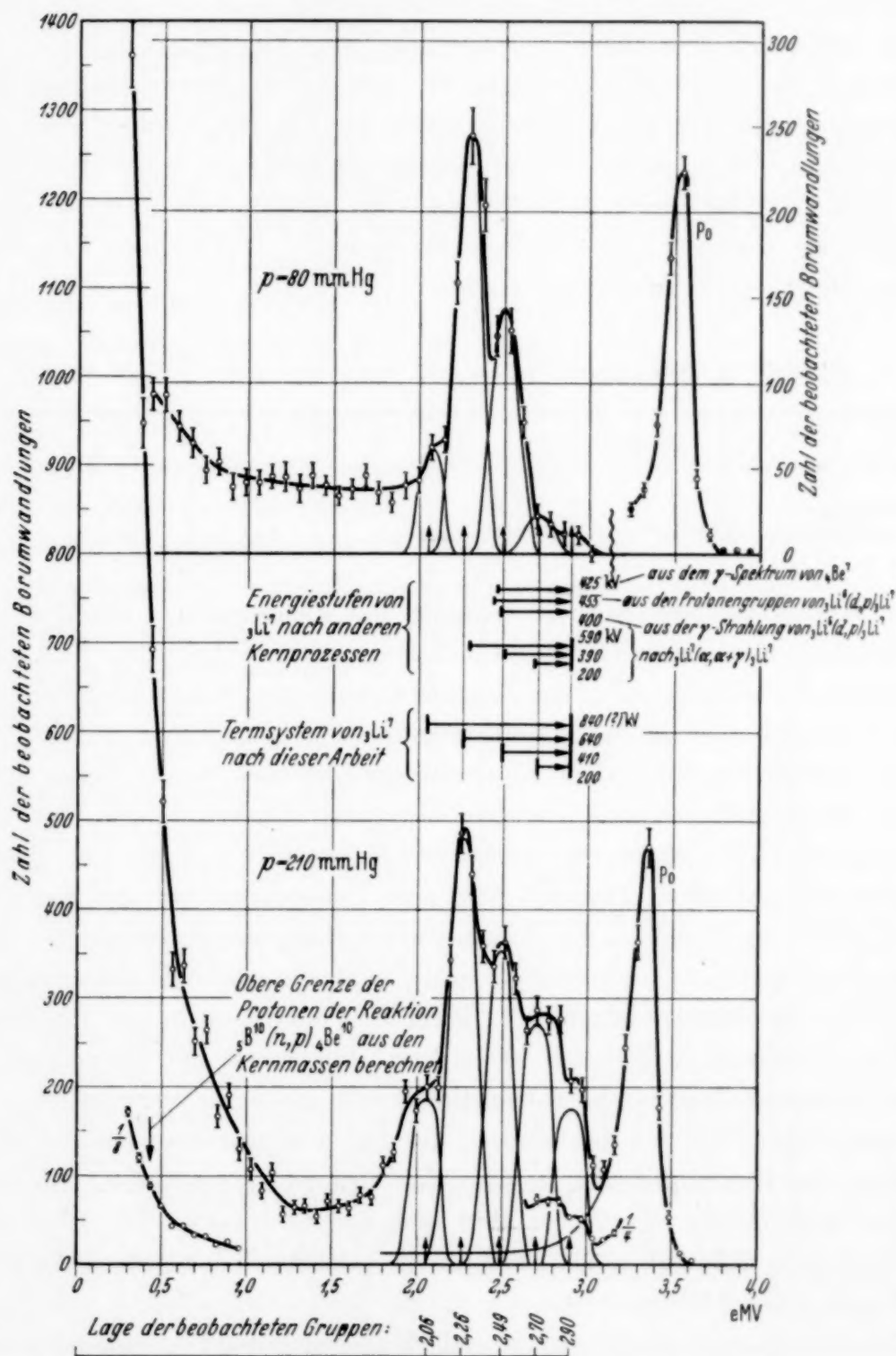


Fig. 4. Energieverteilungskurven der Bortrümmer bei einem BCl_3 -Druck von 80 und 210 mm in der Ionisationskammer. (In der oberen Kurve wurde der Nulleffekt gesondert registriert.)

Wie Fig. 4 zeigt, läßt sich der beobachtete Kurvenzug recht gut als die Summe von fünf Glockenkurven des gleichen Typs darstellen. Die auf ein Viertel verkleinerte Kurve im rechten Teil der Fig. 4 zeigt, daß der erreichte statistische Fehler zur Sicherstellung auch der letzten Gruppe bei 2,90 e-MV ausreicht. Es treten also fünf Energiegruppen auf. Ihre energetische Lage enthält Tabelle 2. Die Intensitätsverhältnisse dieser Gruppen sind, wie Fig. 4 und besonders deutlich Fig. 5 zeigen, sehr stark vom BCl_3 -Druck in der Ionisationskammer abhängig, während sich ihre Lagen mit dem Druck nicht ändern. Mit abnehmendem Druck nehmen zuerst die Gruppen großer Energie ab; sie sind z. B. bei einem BCl_3 -Druck von 70 mm praktisch verschwunden.

Tabelle 2. Energiegruppen bei der Reaktion ${}_5\text{B}^{10} (n, \alpha) {}_3\text{Li}^7$.

Gruppe:	I	II	III	IV	V
Energie in e-MV	2,90	2,70	2,49	2,26	2,06 (?)
Intensitätsverhältnis . .	1,0	1,4	1,6	2,0	

Dieses Verschwinden der Gruppen mit abnehmendem Druck ist verständlich, wenn man sich folgendes überlegt: Mit abnehmendem BCl_3 -Druck nimmt das Luftäquivalent der Kammerdimensionen ab und die Reichweiten der Kerntrümmer in der Ionisationskammer werden immer größer. Wenn die Reichweitensumme der Kerntrümmer nur noch wenig kleiner ist als die Kammerdimensionen, werden bei vielen Umwandlungen die Kerntrümmer an die Wand des „wirksamen Volumens“, z. B. an eine Messingelektrode anstoßen. Dadurch wird eine Ionenmenge frei und registriert, die nur einem Bruchteil der ganzen Umwandlungsenergie entspricht. Wenn die Reichweitensumme größer geworden ist als die größte Kammerdimension — hier die Kammerdiagonale — kann kein Maximum in der Verteilungskurve auftreten. Hiernach ist es klar, daß zuerst die Gruppen großer Reichweitensumme, d. h. großer Umwandlungsenergie, verschwinden, wie beobachtet. Was bei den Kurven der Fig. 5 überraschen könnte, ist die Enge des Druckintervalls, in dem eine Gruppe verschwindet. Hier zeigt eine quantitative Überlegung, daß auch das zu erwarten ist. Eine solche Überlegung läßt sich nur schwer für die tatsächlich benutzte, zylindrische Kammer durchführen, wohl aber für die beiden Grenzfälle, 1. einer kugelförmigen Kammer und 2. eines unendlich ausgedehnten Plattenkondensators. Zwischen beiden Fällen sollte das Ergebnis für die hier benutzte Kammer liegen.

Es braucht natürlich nicht zu verwundern, daß die Po- α -Strahlen, welche die Eichlinie bilden, trotz ihrer größeren Energie nicht die Druckabhängigkeit der Bor- α -Strahlen zeigen, denn sie werden nicht von irgendeinem Punkt im Innern der Kammer nach irgendeiner Richtung, sondern aus der Ecke des wirksamen Volumens in der Richtung der größten Kammerabmessung ausgesandt.

Diese Druckabhängigkeit der Gruppen ist ein sehr wertvolles Mittel zur ungefähren Bestimmung von Reichweitensummen. Für die vier energiereichsten Gruppen in Fig. 4 ergibt sich aus der so erschlossenen Reichweitensumme zusammen mit ihrer Energie, daß es sich zweifellos um ${}_5\text{B}^{10} (n, \alpha) {}_3\text{Li}^7$ -Umwandlungen handelt. Aus der Art der Druckabhängigkeit der Gruppen in Fig. 4 und 5 kann man durch eine Extrapolation abschätzen, wie stark die Gruppen der Fig. 4 unten ($p = 210 \text{ mm Hg}$) noch anwachsen würden, wenn man den Druck unendlich steigern würde. Für diesen durch Wandeffekte ungestörten Fall erhält man das Intensitätsverhältnis I : II : III : IV = 1,0 : 1,4 : 1,6 : 2,0. Die Gruppe V bei $E = 2,06 \text{ e-MV}$ kommt allem Anschein nach bei kleinen Drucken zu schwach heraus. Wenn es sich bei ihr genau wie bei den Gruppen I bis IV

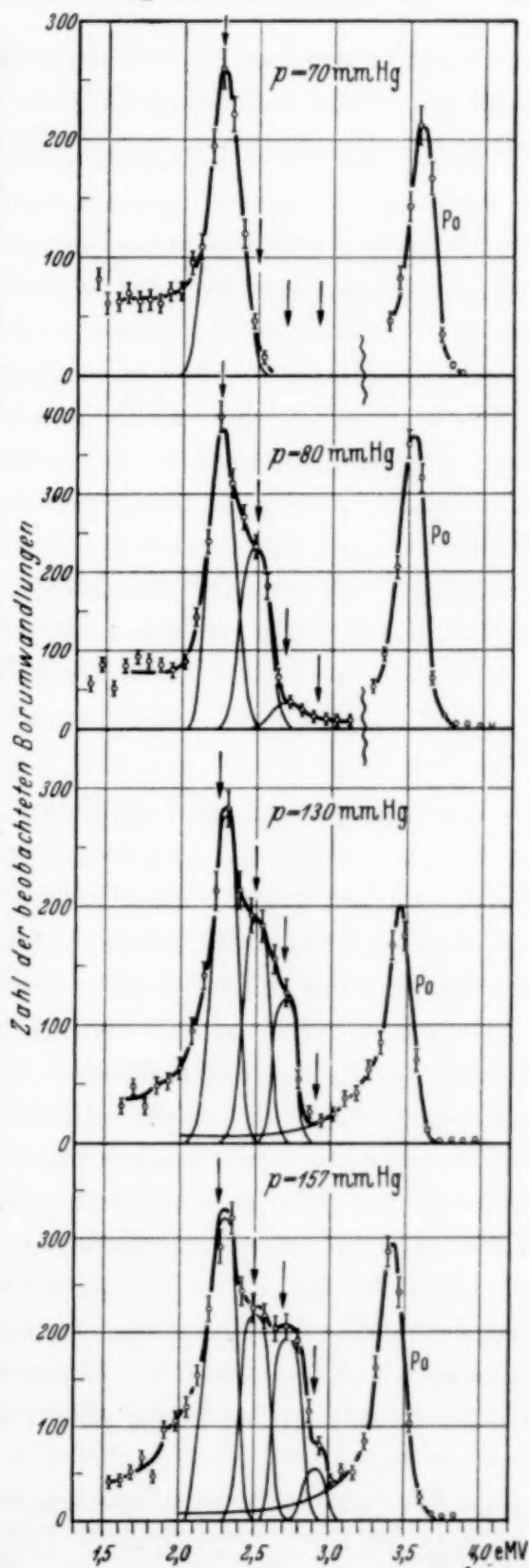


Fig. 5. Energieverteilungskurven für verschiedene BCl_3 -Drucke in der Ionisationskammer. (In den beiden obersten Kurven wurde der Nulleffekt gesondert registriert und in Abzug gebracht).

um (n, α) -Umwandlungen handeln würde, sollte sie bei abnehmendem Druck gegenüber der Gruppe IV eher noch stärker hervortreten¹⁾.

Da bei einem Teil der Umwandlungen die Kerntrümmer an der Wand des wirksamen Volumens anstoßen, sollte die einer einzigen Energietönung entsprechende Verteilungskurve auch *zwischen* der Spitze und der Energie Null eine gewisse Intensität haben. Auf diese Intensitätsverteilung wirken ein: 1. Die an die Messingelektroden anstoßenden Prozesse, 2. die seitlich aus dem wirksamen Volumen hinausreichenden Prozesse und 3. solche Umwandlungen, welche außerhalb des wirksamen Volumens stattfinden, deren Kerntrümmer aber in das wirksame Volumen hineinreichen. Eine quantitative Überlegung zeigt, daß durch diese Wandeffekte hier keine Gruppen — insbesondere nicht die Gruppe V — vorgetäuscht wurden. Die Zahl der zwischen der Spitze und der zwischen der Energie Null liegenden Umwandlungen sollte bei kleinem Druck relativ größer sein als bei großem. Das ist auch nach Fig. 4 und 5 der Fall. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß unterhalb 2,0 e-MV außerdem noch weitere schwache (n, α) -Gruppen vorhanden sind.

Wir wenden uns nunmehr dem unterhalb 1,2 e-MV liegenden Teil der Kurve in Fig. 4 zu. Der starke Intensitätsabfall bei kleinen Energien zeigt qualitativ dieselbe Druckabhängigkeit wie die oben besprochenen Gruppen I, II und III. Auch er verliert im Vergleich zur Gruppe IV zwischen 210 und 70 mm stark an Intensität. Das würde im Sinne obiger Überlegungen bedeuten, daß die hier liegenden Umwandlungen trotz der kleineren Energie nahezu dieselbe Reichweitensumme haben, wie die (n, α) -Gruppen. Ein Blick auf die Energie-Reichweite-Kurve für α -Teilchen und Protonen zeigt, daß es sich nur um Protonen handeln kann. Eine genaue Grenze dieser Protonen nach großen Energien hin läßt sich nicht angeben. Wie die auf $1/8$ verkleinerte Kurve im linken Teil der Fig. 4 zeigt, ist bei ungefähr 0,5 e-MV ein Knick angedeutet. Die Protonen scheinen aber noch darüber hinaus zu reichen. Da nach Abschnitt 3 alle Effekte nur von langsamen Neutronen herrühren, kann die von Taylor²⁾ gelegentlich beobachtete Reaktion ${}_5\text{B}^{10}(n, 2\alpha){}_1\text{H}^3$ hier keine wesentliche Rolle spielen.

¹⁾ Ein so abweichendes Verhalten der Gruppe V wäre verständlich, wenn sie durch Deuteronenaussendung zustande käme. Nach Abschnitt 3 kann es sich auch bei der Gruppe V nur um eine Umwandlung von $\text{B}^{10, 11}$ mit langsamen Neutronen handeln. Zur Erklärung der Gruppe V kommen die Reaktionen $\text{B}^{10, 11}(n, d)$ nicht in Frage, da ihre Energietönungen negativ sind. Eine befriedigende Erklärung der Gruppe V kann nicht gegeben werden. — ²⁾ A. H. Taylor, Proc. Phys. Soc. London **47**, 873, 1935.

Diese Reaktion würde nämlich mit langsamen Neutronen nur Teilchen von einigen 100 e-kV und wenigen mm Reichweite liefern. Der Druckeffekt (Fig. 5) in diesem Gebiet zeigt aber, daß hier im wesentlichen Protonen und keine schwereren Teilchen vorliegen.

5. Diskussion der α -Strahlen. Die vier ersten Gruppen I bis IV (siehe Tabelle 1) gehören, wie oben gezeigt wurde, sicher zu einer (n, α) -Umwandlung. Da eine Umwandlung des B^{11} aus energetischen Gründen nicht in Betracht kommt, gehören die beobachteten Gruppen zu der Reaktion ${}_5B^{10}(n, \alpha){}_3Li^7$. Die Deutung der Gruppe V als (n, α) -Gruppe ist nach Abschnitt 4 unsicher. Der energiereichsten Gruppe I entspricht eine Energietönung von 2,90 e-MV, was befriedigend mit der aus den Kernmassen berechneten Energietönung von $Q = 2,98$ e-MV übereinstimmt. Daß die bisher gefundenen Energietönungen unter dem hier erhaltenen Wert liegen, hängt wohl damit zusammen, daß die schwachen, energiereichen Gruppen der Messung mehr oder weniger entgangen sind.

Livingston und Hoffman¹⁾ weisen darauf hin, daß die bei den Reaktionen $B^{10}(d, p)$, $B^{10}(d, \alpha)$ und $B^{10}(d, n)$ gefundenen Energietönungen etwa 0,17 e-MV unter den aus den Kernmassen folgenden Energietönungen liegen^{1) 2)}. Die entsprechende Differenz der hier behandelten $B^{10}(n, \alpha)$ -Reaktion liegt in der gleichen Richtung. Livingston und Hoffman halten es für wahrscheinlich, daß der massenspektroskopische Wert des B^{10} von Bainbridge und Jordan²⁾ und die damit berechneten Energietönungen etwas zu hoch sind.

Da die für die Gruppe I gefundene Energietönung mit der berechneten praktisch übereinstimmt, ist anzunehmen, daß die Gruppe I zum Grundzustand des Li^7 -Kerns führt. Die übrigen Gruppen gehören dann zu Prozessen, bei denen das Li^7 in verschiedenen Anregungszuständen zurückbleibt. Genau wie bei den bekannten (α, p) - und (α, n) -Reaktionen ist auch hier die energiereichste Gruppe I die schwächste. Nach Bethe³⁾ ist das theoretisch verständlich. Der Abstand der energieärmeren Gruppen von der Gruppe I ergibt die Anregungsstufen des Li^7 -Kerns. Das daraus abgeleitete Termschema des Li^7 -Kerns ist in Fig. 4 eingezeichnet und die Werte der Anregungsenergien sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Bei dem Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit denen früherer Untersuchungen über die Reichweite der Kerntrümmer ist zu berücksichtigen,

¹⁾ M. S. Livingston u. J. G. Hoffman, Phys. Rev. **53**, 227, 1938.
— ²⁾ Siehe Zusammenstellung bei M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. mod. Phys. **9**, 371 ff. 1937. — ³⁾ H. A. Bethe, ebenda **9**, 100, 1937.

Tabelle 3. Anregungsstufen des Li^7 -Kernes.

Energiedifferenz der Gruppen:	I — II	I — III	II — V	I — V
Aus den α -Gruppen von ${}^5\text{B}^{10}$ (n, α) ${}^3\text{Li}^7$. . .	200	410	640	840 (?)
${}^3\text{Li}^7$ ($\alpha, \alpha + \gamma$) ${}^3\text{Li}^7$ nach Bothe ¹⁾	200	390	590	850 (?)
Aus den Protonengruppen von ${}^3\text{Li}^6$ (d, p) ${}^3\text{Li}^7$ nach verschiedenen Autoren ²⁾ ³⁾ ⁴⁾		455		
Aus Absorptionsmessungen an der γ -Strahlung von ${}^3\text{Li}^6$ (d, p) ${}^3\text{Li}^7$ nach Williams, Shep- herd, Haxby ⁴⁾		400		
Aus dem γ -Spektrum des γ -aktiven Be^7 nach Roberts, Heydenburg, Locher und Maier-Leibnitz ⁵⁾ ⁶⁾		425		

daß die α -Teilchen der Reaktion (1) und die Protonen der Reaktion (2) ungefähr die gleiche Reichweitensumme haben, sich in den Reichweitekurven also überlagern, während sie in den Energieverteilungskurven weit auseinanderliegen. Aus diesem Grunde ist die von Bower, Bretscher und Gilbert ⁷⁾ mit der Nebelkammer und einer gasförmigen Borverbindung gewonnene Verteilungskurve der Reichweitensummen mit der Energieverteilungskurve dieser Arbeit nicht ohne weiteres vergleichbar. Das Maximum der Verteilungskurve von Bower, Bretscher und Gilbert liegt ungefähr da, wo die hier gefundene stärkste Gruppe IV liegt. Zum Teil könnte dieses Maximum von Protonen herrühren. Auffällig ist aber, daß an der Stelle der hier gefundenen Gruppen I, II und III sowie bei kleinen Reichweitensummen nur relativ wenige Umwandlungen beobachtet wurden. Allerdings ist der statistische Fehler sehr groß, da insgesamt nur 200 Borumwandlungen beobachtet wurden. Es muß auch auffallen, daß die Energietönung nach diesen Messungen weitaus die größte Abweichung vom Sollwert zeigt, die bisher beobachtet wurde (Tabelle 1). Bei den meisten der früheren Arbeiten wurden die Kerntrümmer aus dicker Borschicht untersucht. Man sieht sofort ein, daß das Auflösungsvermögen bei dieser Methode so gering ist, daß die hier gefundenen, eng beieinander liegenden Gruppen nicht getrennt werden konnten. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß außer einer oberen Grenze der Kerntrümmer keine bzw. nur eine weitere Gruppe gefunden wurde.

¹⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. **100**, 273, 1936. — ²⁾ L. H. Rumbaugh u. L. R. Havstad, Phys. Rev. **50**, 681, 1936. — ³⁾ L. H. Rumbaugh, R. B. Roberts u. L. H. Havstad, Phys. Rev. **54**, 657, 1938. — ⁴⁾ J. H. Williams, W. G. Shepherd u. R. O. Haxby, ebenda **52**, 390, 1937. — ⁵⁾ R. B. Roberts, N. P. Heydenburg u. G. L. Locher, ebenda **53**, 1016, 1938. — ⁶⁾ H. Maier-Leibnitz, Naturwissensch. **26**, 614, 1938. — ⁷⁾ I. C. Bower, E. Bretscher u. C. W. Gilbert, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 290, 1938.

Roaf¹⁾ beobachtete in einer Nebelkammer eine Borumwandlung mit einem schnellen Neutron von über 100 e-kV. Kurtschatow, Kurt-schatow und Latichev²⁾ fanden nach der gleichen Methode mehrere solcher Umwandlungen. Es ist durchaus möglich, daß oberhalb der Neutronenenergie Null eine Resonanzstufe für eine Umwandlung mit Neutronen liegt. Die in dieser Arbeit gefundenen Gruppen gehören jedenfalls zu Umwandlungen mit langsamen Neutronen, wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde.

Die hier gefundenen Anregungsenergien des Li^7 -Kerns (siehe Tabelle 3) sollen nun verglichen werden mit dem, was man aus anderen Prozessen über die Anregungsstufen des Li^7 weiß. Bothe³⁾ untersuchte mit seinem magnetischen Spektrometer die Sekundärelektronen, die in Blei von den γ -Strahlen des Prozesses ${}_3\text{Li}^7 (\alpha, \alpha + \gamma) {}_3\text{Li}^7$ ausgelöst werden. Wie Fig. 4 und Tabelle 3 zeigen, stimmen seine γ -Linien mit den hier gefundenen Anregungsenergien gut überein, wenn man die einfachste Annahme macht, daß nämlich alle beobachteten γ -Linien durch direkte Übergänge in den Grundzustand entstehen. Auch die relativen Intensitäten verhalten sich bei Bothe und hier ähnlich. Nach Bothe ist die härteste γ -Linie die stärkste. Wie Fig. 4 zeigt, wird diese Linie emittiert im Anschluß an die hier auch häufigsten (n, α) -Umwandlungen der Gruppe IV. Die Bothesche Kurve zeigt übrigens bis 850 e-kV einen schwachen Ausläufer. Da in diesem Gebiet der statistische Fehler infolge des starken Po- γ -Untergrundes groß ist, gibt Bothe keine γ -Linie an. Eine solche Linie und ein dementsprechendes Anregungsniveau von Li^7 bei 850 e-kV würde gut zu der Gruppe V dieser Arbeit passen, wenn man diese Gruppe als ${}_5\text{B}^{10} (n, \alpha) {}_3\text{Li}^7$ -Umwandlung deuten darf. Allgemein ist noch zu sagen, daß in dem γ -Spektrum auch Kombinationen zweier angeregter Zustände auftreten können. Diese Linien würden, da die Anregungszustände nahezu äquidistant liegen, verschmelzen mit denen, welche durch direkten Übergang in den Grundzustand entstehen. Sie könnten nur kleine Verschiebungen in der beobachteten Lage der γ -Linien und Änderungen der relativen Intensitäten hervorrufen.

Nach Rumbaugh und Havstad u. a.^{4) 5) 6)} treten bei der Reaktion ${}_3\text{Li}^6 (d, p) {}_3\text{Li}^7$ zwei Protonengruppen auf, deren längste, aus den bekannten Kernmassen zu schließen, wahrscheinlich zum Grundzustand des Li^7 führt.

¹⁾ D. Roaf. Proc. Roy. Soc. London (A) **153**, 568, 1936. — ²⁾ B. Kurt-schatow, I. Kurt-schatow u. G. Latichev, C. R. **200**, 1199, 1935. — ³⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. **100**, 273, 1936. — ⁴⁾ L. H. Rumbaugh u. L. R. Havstad, Phys. Rev. **50**, 681, 1936. — ⁵⁾ L. H. Rumbaugh, R. B. Roberts u. L. H. Havstad, ebenda **54**, 657, 1938. — ⁶⁾ J. H. Williams, W. G. Shepherd u. R. O. Haxby, ebenda **52**, 390, 1937.

Nach einer neueren Untersuchung von Rumbaugh, Roberts und Havstad¹⁾ entspricht der kürzeren Protonengruppe eine Anregungsstufe des Li^7 von 455 e-kV, was nach Fig. 4 und Tabelle 3 mit dem hier gefundenen Wert III—I (410 e-kV), aber auch mit IV—II (440 e-kV) befriedigend übereinstimmt. Nach Williams, Shepherd und Haxby²⁾ hat die bei der Reaktion ${}_3\text{Li}^6(d, p){}_3\text{Li}^7$ auftretende γ -Strahlung ebenfalls eine Energie von 400 e-kV.

Nach Roberts, Heydenburg, Locher³⁾ und Maier-Leibnitz⁴⁾ geht der γ -aktive Be^7 -Kern durch einen inversen β -Zerfall in Li^7 über. Die γ -Emission rührt von dabei entstehenden angeregten Li^7 -Kernen her. Die Autoren finden eine γ -Linie von $h \cdot \nu = 425$ e-kV, was mit der hier gefundenen Anregungsenergie III—I (410 e-kV) gut übereinstimmt, aber auch mit der Termdifferenz IV—II (440 e-kV). Daß die Anregungsstufe von 200 e-kV nicht beobachtet wurde, kann seinen Grund in Auswahlregeln haben. Die Stufe von 600 e-kV tritt vermutlich deshalb nicht auf, weil beim Zerfall des Be^7 zu wenig Energie verfügbar ist.

Nach unserem Ergebnis wäre zu erwarten, daß bei dem Prozeß ${}_5\text{B}^{10}(n, \alpha){}_3\text{Li}^7$ in der Mehrzahl der Fälle eine γ -Strahlung auftritt, welche durch Übergang des angeregten Li^7 -Kerns in den Grundzustand entsteht. Das experimentelle Material zu dieser Frage ist noch sehr spärlich. Fleischmann⁵⁾ und Kikuchi, Aoki, Husimi⁶⁾ haben eine γ -Strahlung nachgewiesen. Ihre Intensität wird von letzteren Verfassern allerdings wesentlich geringer geschätzt, als nach unserem Ergebnis zu erwarten. Hierbei ist aber die Energie der γ -Strahlung noch nicht berücksichtigt worden. Da die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres für eine so weiche γ -Strahlung, wie sie nach dieser Arbeit zu erwarten wäre, schon recht klein ist, braucht zwischen den genannten Intensitätsmessungen und der nach dieser Arbeit zu erwartenden γ -Intensität nicht unbedingt ein Widerspruch zu bestehen. Jedenfalls muß diese Frage wohl zurückgestellt werden, bis genauere Energie- und Intensitätsmessungen für die Bor- γ -Strahlung vorliegen.

6. Diskussion der Protonen. Wie oben gezeigt, sind unterhalb 1 e-MV sicher Protonen vorhanden. In Abschnitt 1 wurde gesagt, daß nach den Kernmassen der Prozeß (2): ${}_5\text{B}^{10}(n, p){}_4\text{Be}^{10}$ eine Energietönung von

¹⁾ L. H. Rumbaugh, R. B. Roberts u. L. H. Havstadt, Phys. Rev. **54**, 657, 1938. — ²⁾ J. H. Williams, W. G. Shepherd u. R. O. Haxby, ebenda **52**, 390, 1937. — ³⁾ R. B. Roberts, N. P. Heydenburg u. G. L. Locher, ebenda **53**, 1016, 1938. — ⁴⁾ H. Maier-Leibnitz, Naturwissensch. **26**, 614, 1938. — ⁵⁾ R. Fleischmann, ZS. f. Phys. **97**, 242, 1935. — ⁶⁾ S. Kikuchi, H. Aoki u. K. Husimi, Nature **137**, 745, 1936.

$Q = 0,41$ e-MV haben sollte¹⁾. Diese zu erwartende Energietönung fällt in den Energiebereich der beobachteten Protonenemission. Die Protonen scheinen zwar zum Teil noch bis zu höheren Energien zu reichen. Dies kann aber einmal an der Ungenauigkeit der Massenwerte liegen, und außerdem besteht die Möglichkeit, daß Protonen etwas größere Ausschläge geben als α -Teilchen mit derselben Ionenerzeugung, weil bei den Protonen das Sättigungsdefizit kleiner ist. Es liegt sehr nahe, diese Protonen dem Prozeß (2) zuzuordnen, der damit zum ersten Male beobachtet wäre. Daß bei diesen (n, p) -Umwandlungen keine Gruppen wie bei den (n, α) -Umwandlungen auftreten, kann daran liegen, daß genau wie bei den (n, α) -Umwandlungen mehrere — hier nicht aufgelöste — Gruppen auftreten, wobei die energiereichste Gruppe am schwächsten ist. So könnte man den stetigen Abfall der Protonenintensität in Fig. 4 verstehen. Wahrscheinlich führen die (n, p) -Umwandlungen also auch zu angeregten Be^{10} -Kernen und könnten demzufolge mit einer γ -Emission verbunden sein.

Nach dieser Deutung der Protonen haben wir es hier mit einer typischen „verzweigten“ Kernreaktion zu tun. Der bei der Anlagerung eines langsamen Neutrons an einen B^{10} -Kern entstehende Zwischenkern ist ein angeregter B^{11} -Kern. Nach den bekannten Kernmassen beträgt seine Anregungsenergie 11,5 e-MV. Dieser angeregte B^{11} -Kern kann also unter Protonen- und α -Teilchenemission zerfallen. Das Verzweigungsverhältnis kann hier nur ungenau angegeben werden, vor allem deshalb, weil der Kurvenverlauf unterhalb des letzten Meßpunktes in Fig. 4 nicht bekannt ist; die Häufigkeit der (n, α) - und (n, p) -Umwandlungen ist aber von ähnlicher Größenordnung.

7. Zusammenfassung. Die Umwandlung von B^{10} durch thermische Neutronen wird in einer mit gasförmigem BCl_3 gefüllten Ionisationskammer und Proportionalverstärker eingehend untersucht. Bei dieser Methode wird die gesamte bei einem Elementarprozeß frei werdende Energie von ausgesandtem Teilchen und Rückstoßkern gemessen. Da es sich hier um Umwandlungen durch Neutronen der Energie Null handelt, erhält man unmittelbar die Energietönung Q .

Die nähere Diskussion der aufgenommenen Energieverteilungskurven und ihrer Abhängigkeit vom BCl_3 -Druck in der Ionisationskammer zeigt, daß bei den Borumwandlungen sowohl α -Teilchen wie auch Protonen als Kerntrümmer auftreten gemäß den beiden Reaktionen ${}_5\text{B}^{10} (n, \alpha) {}_3\text{Li}^7$ und ${}_5\text{B}^{10} (n, p) {}_4\text{Be}^{10}$.

¹⁾ M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. mod. Phys. 9, 373, 1937.

Das Spektrum der Produkte der (n, α) -Umwandlungen zeigt vier bis fünf Energiegruppen. Die energiereichste Gruppe hat eine Energie von 2,90 e-MV. Dieser Wert stimmt gut überein mit der aus den Kernmassen berechneten Energietönung von 2,98 e-MV. Die energiereichste Gruppe führt also zum Grundzustand des Li^7 -Kerns. Der Abstand der übrigen (n, α) -Gruppen ergibt drei bis vier Anregungsstufen von Li^7 . Die Anregungsenergien betragen: 200, 410, 640 (840?) e-kV. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem überein, was man aus den Prozessen $\text{Li}^7 (\alpha, \alpha + \gamma) \text{Li}^7$ nach Bothe, $\text{Li}^6 (d, p) \text{Li}^7$ nach Rumbaugh, Havstad u. a. und aus dem γ -Spektrum des γ -aktiven Be^7 nach Roberts, Heydenburg, Locher und nach Meier-Leibnitz über die Anregungsstufen von Li^7 weiß.

Die beobachteten Protonen werden dem bisher unbekannten Prozeß ${}^5_5\text{B}^{10} (n, p) {}^4_4\text{Be}^{10}$ zugeordnet. Die Grenze des Protonenspektrums nach großen Energien kann nicht genau angegeben werden. Sie liegt aber in der Umgebung des Wertes $Q = 0,41$ e-MV, wo sie nach den Kernmassen liegen sollte. Die Häufigkeit der (n, p) -Umwandlungen ist von ähnlicher Größenordnung wie die der (n, α) -Umwandlungen.

Aus der relativen Intensität der beobachteten (n, α) -Gruppen folgt, daß die (n, α) -Umwandlungen in der Mehrzahl aller Fälle mit γ -Emission verbunden sein sollten. Hierzu kommt möglicherweise noch eine ganz weiche γ -Strahlung aus der (n, p) -Reaktion. Ob die wirklich beobachtete γ -Strahlung die hiernach zu erwartende Energie und Intensität hat, kann erst durch genauere Messungen entschieden werden.

Diese Untersuchung wurde im Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg ausgeführt. Wir danken Herrn Prof. Bothe herzlich für die Aufnahme im Institut sowie für sein stetes, förderndes Interesse an dieser Arbeit. Für diese Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, welche die Helmholtz-Gesellschaft Herrn Prof. Bothe zur Verfügung stellte.

Heidelberg, Inst. f. Phys. am Kaiser Wilhelm-Inst. für med. Forschg.,
Dezember 1938.

Über die Intensitäten der Stark-Effekt-Komponenten des Wasserstoffs.

Eine theoretische Berechnung bei hohen Feldern.

Von Erik Gustafson in Hälsingborg (Schweden).

(Eingegangen am 25. Februar 1939.)

Die Intensitäten der Stark-Effekt-Komponenten des Wasserstoffs werden in erster Näherung der Feldstärke berechnet. Die Untersuchung ist für die Übergänge zwischen den vier ersten Zuständen des Wasserstoffs ausgeführt. Die Größenordnung der Veränderungen ist wesentlich von dem Anfangszustand bestimmt. Die symmetrischen violetten und roten Komponenten zeigen bei den Anfangszuständen 4 bzw. 3 und 2 und bei einer Feldstärke von 500 kV/cm eine Dissymmetrie von im Mittel 9,5 bzw. 4,8 und 1,8%.

Die Intensitäten der Stark-Effekt-Komponenten sind von Schrödinger¹⁾ aus den Eigenfunktionen bei der Feldstärke Null berechnet. Der Gültigkeitsbereich dieser nullten Näherung ist auf schwache Felder beschränkt. Experimente von N. Ryde²⁾ und theoretische Berechnungen von T. Gustafson³⁾ haben nämlich bei den H_β -Linien gezeigt, daß die Intensitäten in bedeutendem Maße von der Feldstärke abhängig sind. Eine genauere Berechnung der Intensitäten ist daher für eine Diskussion der experimentellen Züge des Stark-Effekts bei höheren Feldstärken wesentlich. Unten ist eine Berechnung in erster Näherung für die Übergänge zwischen den vier ersten Zuständen des Wasserstoffs ausgeführt (ausgenommen die schon berechneten Übergänge $4 \rightarrow 2$ des H_β), also $4 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 1$. Daraus lassen sich auch Schlüsse über die relative Empfindlichkeit für Störungen der verschiedenen Zustände ziehen.

In parabolischen Koordinaten r_1 , r_2 und φ , wo

$$x_{\text{cart}} = \sqrt{r_1 r_2} \cos \varphi, \quad y_{\text{cart}} = \sqrt{r_1 r_2} \sin \varphi, \quad z_{\text{cart}} = \frac{r_1 - r_2}{2},$$

läßt sich die Schrödinger-Gleichung separieren, indem man setzt

$$\psi = f_1(r_1) f_2(r_2) e^{im\varphi}. \quad (1)$$

Wir führen die für jedes Energieniveau individuellen parabolischen Koordinaten x , y ein:

$$x = r_1 \sqrt{2V-A}, \quad y = r_2 \sqrt{2V-A}, \quad (2)$$

¹⁾ E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. — ²⁾ N. Ryde, Naturwiss. **25**, 494, 1937; ZS. f. Phys. **109**, 108, 1938. — ³⁾ T. Gustafson, ZS. f. Phys. **106**, 709, 1937 (im folgenden mit I bezeichnet).

wo:

$$A = \frac{2\pi^2\mu}{h^2} E$$

und setzen:

$$f_1 = x^{-1/2} U_1(x), \quad f_2 = y^{-1/2} U_2(y). \quad (3)$$

Dann ergeben sich die Gleichungen¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 U_{1s}}{dx^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n_1^* + \frac{m+1}{2}}{x} - \frac{m^2-1}{4x^2} - \lambda x \right) U_{1s} &= 0, \\ \frac{d^2 U_{2s}}{dy^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n_2^* + \frac{m+1}{2}}{y} - \frac{m^2-1}{4y^2} + \lambda y \right) U_{2s} &= 0, \\ \lambda &= \frac{\pi^2\mu(-eF)}{h^2} \frac{1}{(2\sqrt{-A})^3}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wo F = Feldstärke.

$$\begin{aligned} n_1^* + n_2^* + m + 1 &= n^*; \\ E^* &= -\frac{Rhc}{n^{*2}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Bei den folgenden Rechnungen kommen, entsprechend den Zuständen 1, 2, 3, 4, vier Koordinatenpaare vor. Man hat für die ungestörten Koordinaten ($\lambda = 0$):

$$x_{10} = 2 x_{20} = 3 x_{30} = 4 x_{40}.$$

Bei den gestörten Zuständen setzen wir:

$$x_{1s} = x_{10} \sqrt{\frac{E_{1s}}{E_{10}}} = x_{10} (1 + \varepsilon_1) \text{ usw.}$$

Im folgenden bezeichnen wir einfach die ungestörten Koordinaten mit x_1, x_2, x_3, x_4 .

Für λ_n ergibt sich in erster Näherung:

$$\lambda_n = n^3 1,467 \cdot 10^{-8} \frac{F}{300}, \quad (6)$$

wo F in Volt/cm gemessen wird.

Also ist:

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_2}{8} = \frac{\lambda_3}{27} = \frac{\lambda_4}{64}. \quad (7)$$

¹⁾ In I, S. 711 ist durch einen Schreibfehler der Faktor $1/4$ im dritten Term der Parenthese ausgefallen.

Aus der Formel für $\Delta E = E_s - E_0$ findet man:

$$\varepsilon_{n, n_1, n_2} = -\lambda_n (n_1 - n_2) 5,991. \quad (8)$$

Berechnung der Eigenfunktionen.

Die Gleichungen der Eigenfunktionen werden wie in I durch Variation der Konstante gelöst. Wir machen hier die Abänderung, daß auch die Quantisierung mittels dieser Methode durchgeführt wird, indem wir aus der Bedingung im Unendlichen n_1^* und n_2^* , also auch E^* , als Funktion von λ berechnen. Dadurch erhält man eine vereinfachte Form der hier in Betracht kommenden ersten Näherung. Als Beispiel führen wir die Berechnungen für die Eigenfunktionen des Niveaus $(n_1, n_2, m) = (200)$ genauer aus.

1. *Berechnung der Eigenfunktionen des Niveaus (200).* Die Gleichung der Eigenfunktion U_{1s} ist:

$$U_{1s}'' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{2,5 + \Delta n_1}{x} + \frac{1}{4x^2} - \lambda x \right) U_{1s} = 0$$

oder:

$$U_{1s}'' + W_{1s} U_{1s} = 0.$$

Hier ist $\Delta n_1 = n_1^* - n_1$ eine kleine, gegen λ proportionale Größe.

Wir setzen:

$$U_{1s} = U_{10} + u_1,$$

wo

$$U_{10} = e^{-x/2} \sqrt{x} (x^2 - 4x + 2)$$

die Lösung der ungestörten Gleichung ($\lambda = 0$) ist. Dann genügt u_1 der Gleichung

$$u_1'' + W_{1s} u_1 = \left(\lambda x - \frac{\Delta n_1}{x} \right) U_{10},$$

deren Lösung in erster Näherung ist (I, S. 713)

$$\begin{aligned} u_1(x) &= U_{10}(x) \int_{x_0}^x \frac{dx}{U_{10}^2(x)} \int_0^x \lambda \left(x - \frac{\gamma_1}{x} \right) U_{10}^2(x) dx \\ &= \lambda U_{10}(x) \int_{x_0}^x \frac{H(x)}{U_{10}^2(x)} dx, \end{aligned}$$

wo:

$$\gamma_1 = \frac{\Delta n_1}{\lambda}.$$

Damit $u_1(x)$ im Unendlichen verschwindet, muß

$$H(\infty) = \int_0^{\infty} \left(x - \frac{\gamma_1}{x}\right) U_{10}^2(x) dx = 0.$$

Dies ist die Quantenbedingung des Problems.

Daraus ergibt sich:

$$\gamma_1 = \frac{\Delta n_1}{\lambda} = 38.$$

Also:

$$n_1^* = n_1 + 38\lambda.$$

[Analog ergibt sich: $n_2^* = n_2 - 2\lambda$. Durch Einsetzen in (5) ergibt sich der Energiewert E^* des linearen Stark-Effekts].

Wir setzen:

$$\begin{aligned} \frac{H(x)}{U^2(x)} &= \frac{\int_0^x e^{-x} \left(x - \frac{\gamma}{x}\right) x (x^2 - 4x + 2)^2 dx}{e^{-x} x (x^2 - 4x + 2)^2} \\ &= \frac{A_1}{(x-a)^2} + \frac{B_1}{(x-b)^2} + D_1 + E_1 x, \end{aligned}$$

wo:

$$a = 2 - \sqrt{2}, \quad b = 2 + \sqrt{2}$$

und bestimmen die Koeffizienten. Es ergibt sich:

$$A = \frac{H_1(a)}{e^{-a} a (a-b)^2} = -36 + 19\sqrt{2},$$

$$B = -36 - 19\sqrt{2}, \quad D = -6, \quad E = -1.$$

Beim Integrieren erhält man, indem man die beiden ersten Terme zusammenlegt:

$$\int_{x_0}^x \frac{H(x)}{U^2(x)} dx = - \left(\frac{-72x + 68}{x^4 - 4x + 2} + 6x + \frac{x^2}{2} - k_1 \right).$$

Bei der obigen Berechnung in erster Näherung ergibt sich also für γ_1 eine ganze Zahl und daraus folgen in dem Ausdruck für u_1 einfache Koeffizienten. Dies ist im folgenden immer der Fall, was die Rechnungen bedeutend erleichtert.

Die Integrationskonstante k_1 wird so bestimmt, daß $u_1(x) = 0$ in der Nähe des Wertes x_m , wo $U_{10}(x)$ sein Maximum erreicht. Wir finden: $x_m = 7,035$, $k_1(x_m) = 48,14$. Da eine geringe Änderung von k_1 unwesentlich

ist, wählen wir für k_1 aus Zweckmäßigkeitsgründen die nächste ganze Zahl. Also: $k_1 = 48$.

Die obigen Rechnungen sind in der gestörten Koordinate x_3 ausgeführt. Wir führen jetzt die ungestörte Koordinate x_3 ein und berücksichtigen ε in erster Näherung. Zusammenfassend ergibt sich:

$$f_{1s}(x_3) = e^{-\frac{x_3}{2}} (x_3^2 - 4x_3 + 2) \left[1 - \lambda_3 \left(\frac{-72x_3 + 68}{x_3^2 - 4x_3 + 2} + 6x_3 + \frac{x_3^2}{2} - 48 \right) - \varepsilon_3 \frac{x_3}{2} \right] + 2\varepsilon_3 e^{-\frac{x_3}{2}} (x_3^2 - 2x_3).$$

Analog ergibt sich für $f_{2s}(y_3)$:

$$f_{2s}(y_3) = e^{-\frac{y_3}{2}} \left[1 + \lambda_3 \left(\frac{y_3^2}{2} + 2y_3 - 2,5 \right) - \varepsilon_3 \frac{y_3}{2} \right].$$

In ähnlicher Weise berechnen wir die gestörten Eigenfunktionen für die drei übrigen von $n = 3$ charakterisierten Niveaus.

2. Niveau (110):

$$f_{1s}(x_3) = e^{-\frac{x_3}{2}} (x_3 - 1) \left[1 - \lambda_3 \left(\frac{10}{x_3 - 1} + 24x_3 + \frac{x_3^2}{2} - 100 \right) \right].$$

$$f_{2s}(y_3) = e^{-\frac{y_3}{2}} (y_3 - 1) \left[1 + \lambda_3 \left(\frac{10}{y_3 - 1} + 24y_3 + \frac{y_3^2}{2} - 100 \right) \right].$$

3. Niveau (101):

$$f_{1s}(x_3) = e^{-\frac{x_3}{2}} \sqrt{x_3} \left\{ (x_3 - 2) \left[1 - \lambda_3 \left(\frac{-28}{x_3 - 2} + 5x_3 + \frac{x_3^2}{2} - 31 \right) - \varepsilon_3 \frac{x_3}{2} \right] + \frac{1}{2} \varepsilon_3 (3x_3 - 2) \right\},$$

$$f_{2s}(y_3) = e^{-\frac{y_3}{2}} \sqrt{y_3} \left[1 + \lambda_3 \left(\frac{y_3^2}{2} + 3y_3 - 8 \right) - \frac{1}{2} \varepsilon_3 (y_3 - 1) \right].$$

4. Niveau (002):

$$f_{1s}(x_3) = e^{-\frac{x_3}{2}} x_3 \left[1 - \lambda_3 \left(\frac{x_3^2}{2} + 4x_3 - 16,5 \right) \right],$$

$$f_{2s}(y_3) = e^{-\frac{y_3}{2}} y_3 \left[1 + \lambda_3 \left(\frac{y_3^2}{2} + 4y_3 - 16,5 \right) \right].$$

Weiter ergeben sich für das Niveau (000) die folgenden Eigenfunktionen:

$$f_{1s}(x_1) = e^{-\frac{x_1}{2}} \left[1 - \lambda_1 \left(2x_1 + \frac{x_1^2}{2} - 2,5 \right) \right],$$

$$f_{2s}(y_1) = e^{-\frac{y_1}{2}} \left[1 + \lambda_1 \left(2y_1 + \frac{y_1^2}{2} - 2,5 \right) \right].$$

Berechnung der Intensitäten der Stark-Effekt-Linien.

Die Intensität I einer dem Übergang $i \rightarrow k$ entsprechenden Linie ist:

$$I = \text{const} \cdot \nu^4 q_{ik}^2,$$

wo q_{ik} das Dipolmoment des Überganges ist.

Für die existierenden parallel-polarisierten bzw. senkrecht-polarisierten Linien ergeben sich in parabolischen Koordinaten (I, S. 720):

$$(q_{ik})_p = \kappa \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty (x^2 - y^2) |\psi_i \psi_k| dx dy}{N_i^{1/2} N_k^{1/2}},$$

$$(q_{lm})_s = \kappa \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{xy} (x + y) |\psi_l \psi_m| dx dy}{N_l^{1/2} N_m^{1/2}},$$

wo:

$$N_i = \int_0^\infty \int_0^\infty (x + y) \psi_i^* \psi_i dx dy$$

und κ eine Konstante ist.

Wir berechnen jetzt die Dipolmomente als Funktionen von $\lambda_i, \lambda_k, \varepsilon_i, \varepsilon_k$, indem wir in die Integrale die oben bestimmten Eigenfunktionen erster Ordnung und die in I berechneten Eigenfunktionen der Zustände 4 und 2 einsetzen. Diese Rechnungen müssen, um zuverlässige Resultate zu ergeben, mit großer Vorsicht ausgeführt und genau kontrolliert werden.

Wir berechnen zuerst die Nenner, die in der Form

$$N = N_0 (1 + L\lambda + E\varepsilon) = N_0 (1 + A)$$

geschrieben werden. Es ist in allen Fällen: $E = -3$. Als Resultat ergibt sich die folgende Tabelle 1, wo die Werte von ε und A für die Feldstärke $F = 500 \text{ kV/cm}$ berechnet sind.

Tabelle 1.

N	(300)	(201)	(210)	(102)	(120)	(200)
$\varepsilon \cdot 1000$	-28,14	-18,76	-9,38	-9,38	9,38	-7,93
L	-26,6	-45,1	-13,75	-10,68	13,75	-25
A	0,0427	-0,0177	0,0067	0,0115	-0,0067	0,0073

N	(020)	(101)	(011)	(100)	(010)
$\varepsilon \cdot 1000$	7,93	-3,96	3,96	1,172	-1,172
L	25	-12	12	-12,44	12,44
A	-0,0073	0,0040	-0,0040	0,0011	-0,0011

Wir berechnen weiter die Zähler. Die vorkommenden Integrale sind von dem Typus

$$\int_0^{\infty} e^{-xz} x^n dx,$$

wo z ein Bruch ist, der z. B. bei den Übergängen $4 \rightarrow 3$ gleich $7/6$ ist. Wir setzen:

$$\begin{aligned} T &= T_0 (1 + L_i \lambda_i + E_i \varepsilon_i + L_j \lambda_j + E_j \varepsilon_j) \\ &= T_0 (1 + B). \end{aligned}$$

Daraus bilden wir die Quadrate der Dipolmomente:

$$q^2 = q_0^2 (1 + C).$$

Die Werte der eingehenden Konstanten λ_i, ε_i ergeben sich aus den Formeln (6) und (8). Bei einer Feldstärke von $F = 500$ kV/cm haben die vier eingehenden Werte von λ folgende Werte:

$$\begin{aligned} \lambda_4 &= 1,565 \cdot 10^{-3}, \quad \lambda_3 = 0,6603 \cdot 10^{-3}, \\ \lambda_2 &= 0,1956 \cdot 10^{-3}, \quad \lambda_1 = 0,02446 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

In der Tabelle 2 sind die Werte der Konstanten L_i und E_i sowie die bei einer Feldstärke von $F = 500$ kV/cm berechneten Werte von B und C gesammelt.

Wir berechnen jetzt die Quadratsumme der Dipolmomente für die bei den Übergängen $4 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 1$ entstehenden Linien. Die Berechnungen sind für die violetten und roten Linien bei den Feldstärken 250 und 500 kV/cm ausgeführt worden (Tabelle 3).

Die ungestörten Intensitäten sind von Schrödinger berechnet. Dabei hat er, um ganzzahlige Zahlenwerte zu erhalten, die Intensitäten in jeder Gruppe für sich mit dem kleinsten gemeinsamen Nenner multipliziert. Die Intensitätsangaben der verschiedenen Gruppen sind also nicht unmittelbar miteinander vergleichbar.

Unter den Linien der Übergänge $4 \rightarrow 3$ kommen mehrere vor, die eine sehr geringe Intensität besitzen. Wir verzichten auf die Berechnung der bei diesen Linien äußerst kleinen ersten Näherung. Diese Linien sind der Vollständigkeit halber in der Tabelle 4 angegeben.

Man findet aus den Berechnungen, daß bei höheren Feldstärken bedeutende Dissymmetrien auftreten. Bei gewissen Linienpaaren überwiegt die violette, bei anderen die rote Komponente. Eine Regel, die Stärke und Richtung der Verschiebung im voraus qualitativ anzugeben, hat sich nicht finden lassen. Es erscheint notwendig, die gewünschten Angaben für jede einzelne Linie quantitativ zu berechnen.

Tabelle 2.

Kombination	L_4	E_4	L_3	E_3	L_2	E_2	L_1	B	C
				$4 \rightarrow 3$					
(300) (200)	110,2	2,75	—	6,72	—	—	—	0,036 6	0,0271
(201) (101)	28,3	0,77	—	4,77	—	—	—	— 0,007 4	— 0,0013
(102) (002)	— 17,0	— 1,86	—	0	—	—	—	— 0,033 8	— 0,0802
(210) (110)	— 6,03	— 0,97	—	0	—	—	—	— 0,016 15	— 0,0393
(111) (011)	10,6	0	—	1,57	—	—	—	0,025 1	0,0551
(120) (020)	— 20,4	— 3,72	—	1,25	—	—	—	0,028 8	0,0722
(201) (200)	36,5	1,10	—	5,1	—	—	—	0,020 6	0,0519
(102) (101)	— 6,5	0,08	—	4,07	—	—	—	— 0,019 1	— 0,0539
(210) (101)	24,05	1,47	—	7,50	—	—	—	0,025 1	0,0402
				$4 \rightarrow 1$					
(300) (000)	0,7	— 1,9	—	—	—	—	18,0	0,055 0	0,0720
(210) (000)	8,22	— 0,07	—	—	—	—	— 57,8	0,012 1	0,0176
(201) (000)	— 17,4	— 1,73	—	—	—	—	29,4	0,005 9	0,0292
				$3 \rightarrow 2$					
(200) (010)	—	—	— 130,7	— 10,8	—	6,8	—	0,022 24	0,0388
(200) (100)	—	—	34,1	0,91	—	— 4,91	—	0,005 8	0,0033
(101) (001)	—	—	4,52	0,8	—	0	—	— 0,004 55	— 0,0131
(110) (010)	—	—	27,6	0	—	— 2,02	—	— 0,017 23	— 0,0337
(200) (001)	—	—	150,6	— 10,8	178,6	0	—	0,021 0	0,0355
(101) (010)	—	—	93,6	— 10,8	145	5,8	—	0,016 2	0,0298
(101) (100)	—	—	25,4	— 0,11	—	— 5,11	—	0,020 3	0,0358
				$3 \rightarrow 1$					
(200) (000)	—	—	5,5	— 1,5	—	—	3	0,008 2	0,0091
(101) (000)	—	—	56,5	— 1,5	—	—	21,8	— 0,030 8	— 0,0665
				$2 \rightarrow 1$					
(100) (000)	—	—	—	—	23,2	— 0,67	— 20	0,004 84	0,0086

Tabelle 3.

Polarisation	Kombination	Δ	Quadratsumme der Dipolmomente		
			$F = 0$	$F = 250 \text{ kV/cm}$	$F = 500 \text{ kV/cm}$

$4 \rightarrow 3$

p	(3 0 0) (2 0 0)	6		305,4	309,4
	(0 3 0) (0 2 0)	— 6	301,3	297,2	293,2
	(2 0 1) (1 0 1)	5		510,9	510,5
	(0 2 1) (0 1 1)	— 5	511,2	511,5	511,9
	(1 0 2) (0 0 2)	4		305,8	293,0
	(0 1 2) (0 0 2)	— 4	318,5	331,2	344,0
	(2 1 0) (1 1 0)	4		204,1	200,0
	(1 2 0) (1 1 0)	— 4	208,2	212,3	216,4
	(1 1 1) (0 1 1)	3		256,0	262,9
	(1 1 1) (1 0 1)	— 3	249,2	242,4	235,5
s	(1 2 0) (0 2 0)	2		74,3	76,9
	(2 1 0) (2 0 0)	— 2	71,7	69,1	66,5
	(2 0 1) (2 0 0)	2		250,9	257,3
	(0 2 1) (0 2 0)	— 2	244,6	238,3	231,9
	(1 0 2) (1 0 1)	1		544,8	529,7
	(0 1 2) (0 1 1)	— 1	559,9	575,0	590,1
	(2 1 0) (1 0 1)	1		158,7	161,9
	(1 2 0) (0 1 1)	— 1	155,6	152,5	149,3
	(0 0 3) (0 0 2)	0	955,5	Unverändert	
	(1 1 1) (1 1 0)	0	341,8	„	
	(1 1 1) (0 0 2)	0	73,7	„	

$\cdot 10^5$

$4 \rightarrow 1$

p	(3 0 0) (0 0 0)	12		9,32	9,65
	(0 3 0) (0 0 0)	— 12	9	8,68	8,35
	(2 1 0) (0 0 0)	4		1,009	1,018
	(1 2 0) (0 0 0)	— 4	1	0,991	0,982
s	(2 0 1) (0 0 0)	8		6,087	6,175
	(0 2 1) (0 0 0)	— 8	6	5,913	5,825
	(1 1 1) (0 0 0)	0	8	Unverändert	

$3 \rightarrow 2$

p	(2 0 0) (0 1 0)	8		1,02	1,04
	(0 2 0) (1 0 0)	— 8	1	0,98	0,96
	(2 0 0) (1 0 0)	4		1684	1687
	(0 2 0) (0 1 0)	— 4	1681	1678	1675
	(1 0 1) (0 0 1)	3		2289	2274
	(0 1 1) (0 0 1)	— 3	2304	2319	2334
	(1 1 0) (0 1 0)	2		717	704
	(1 1 0) (1 0 0)	— 2	729	741	754
	(2 0 0) (0 0 1)	6		18,3	18,6
	(0 2 0) (0 0 1)	— 6	18	17,7	17,4
s	(1 0 1) (0 1 0)	5		16,2	16,5
	(0 1 1) (1 0 0)	— 5	16	15,8	15,5
	(1 0 1) (1 0 0)	1		1970	2005
	(0 1 1) (0 1 0)	— 1	1936	1902	1867
	(1 1 0) (0 0 1)	0	882	Unverändert	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Polarisation	Kombination	Δ	Quadratsumme der Dipolmomente		
			$F = 0$	$F = 250 \text{ kV/cm}$	$F = 500 \text{ kV/cm}$
3 \rightarrow 1					
p {	(2 0 0) (0 0 0)	6	4	4,018	4,036
	(0 2 0) (0 0 0)	— 6		3,982	3,964
	(1 1 0) (0 0 0)	0		0	Unverändert
s {	(1 0 1) (0 0 0)	3	4	3,863	3,734
	(0 1 1) (0 0 0)	— 3		4,133	4,266
2 \rightarrow 1					
p {	(1 0 0) (0 0 0)	2	1	1,004	1,009
	(0 1 0) (0 0 0)	— 2		0,996	0,991
s	(0 0 1) (0 0 0)	0	2	Unverändert	

Tabelle 4.

Polarisation	Kombination	Δ	Quadratsumme der Dipolmomente
$4 \rightarrow 3$			
p	(3 0 0) (0 2 0)	18	0,000 01
	(3 0 0) (1 1 0)	12	0,182 2
	(2 0 1) (0 1 1)	11	0,276 5
	(2 1 0) (0 2 0)	10	0,102 1
s	(3 0 0) (0 1 1)	15	0,000 64
	(2 0 1) (0 2 0)	14	0,000 54
	(3 0 0) (1 0 1)	9	3,226
	(2 0 1) (1 1 0)	8	3,370
	(2 0 1) (0 0 2)	8	2,212
	(1 0 2) (0 1 1)	7	2,488
	(2 1 0) (0 1 1)	7	2,228
	(1 1 1) (0 2 0)	6	1,590

Die Intensitäten derjenigen Linien, die sowohl im Anfangs- wie im Endzustand einander gleiche parabolische Quantenzahlen n_1 und n_2 besitzen, z. B. (111) \rightarrow (002), sind in erster Näherung ungestört. Bei den s -Komponenten heben sich nämlich die verschiedenen Terme dieser Näherung exakt auf, und bei den p -Komponenten ist die ungestörte Intensität und damit die erste Näherung gleich Null. Dies ist allgemein bei Übergängen dieser Art der Fall.

Wir untersuchen die Empfindlichkeit der verschiedenen Liniengruppen gegen die hier berechneten Störungen. Dabei bilden wir für die gestörten Linien jeder Gruppe die Summe der Abweichungen ΔQ :

$$\Delta Q = \sum |\Delta Q_i| = \sum |\Delta q_i^2|$$

und die Gesamtsumme Q der Quadrate der Dipolmomente (wir schließen

dabei die obenerwähnten, unveränderten Linien aus, wo der hier betrachtete Effekt in erster Näherung nicht auftritt):

$$Q = \sum Q_i = \sum q_i^2.$$

Wir bilden

$$\Delta Q/Q.$$

Bei den Gruppen $4 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 2$ wird $\Delta Q/Q$ aus einer größeren Anzahl Linien (9 bzw. 11 und 7) berechnet und kann daher als ein verlässlicher Mittelwert betrachtet werden. Die Gruppen $4 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 1$ bestehen dagegen nur aus drei bzw. zwei und eine Linien und hier ist ein größerer Einfluß der individuellen Verhältnisse zu erwarten.

Für $\Delta Q/Q$ ergibt sich folgende Tabelle, wo k den Anfangszustand und l den Endzustand bezeichnet.

Tabelle 5.

$l \backslash k$	$\Delta Q/Q$		
	4	3	2
3	0,045		
2	0,048	0,020	
1	0,052	0,038	0,009

Aus dieser Tabelle läßt sich entnehmen, daß die Größenordnung der Störungen wesentlich von dem Anfangszustand bestimmt ist und daß sie mit steigendem Anfangszustand schnell wächst. Wir berechnen die Mittelwerte der Dissymmetrie der Dipolmomente der symmetrischen violetten und roten Komponenten, also $2 \Delta Q/Q$, bei den Anfangszuständen 4 bzw. 3 und 2 bei einer Feldstärke von 500 kV/cm. Man findet 9,5 bzw. 4,8 und 1,8%.

Für wertvolle Diskussionen danke ich den Herren T. Gustafson und N. Ryde.

Hälsingborg, Februar 1939.

Die Entwicklung der Elektronenlawine in den Funkenkanal.

(Nach Beobachtungen in der Nebelkammer.)

Von **H. Raether** in Jena.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1939.)

Es wird die Entwicklung der Elektronenlawine mit zunehmender Verstärkung verfolgt und gezeigt, daß bei geringen Überspannungen (10 bis 20%) und großen Abständen (3,6 cm) der Funkenkanal bereits von *einer* Elektronenlawine erzeugt werden kann (Druck ~ 300 Torr). Dies geschieht in folgender Weise: Bei einer gewissen kritischen Verstärkung ($\alpha x \sim 20$, α Stoßionisationskoeffizient der Elektronen, x Länge der Lawine) wird die Elektronenlawine instabil und es wächst mit hoher Geschwindigkeit (7 bis $9 \cdot 10^7$ cm/sec) aus dem Lawinenkopf ein Kanal zur Anode, daraufhin läuft mit noch höherer Geschwindigkeit (1 bis $2 \cdot 10^8$ cm/sec) ein Kanal zur Kathode zurück. Bei dem letztgenannten Vorgang spielen Nachfolgelawinen von der Kathode her keine Rolle. Die beträchtliche Entwicklungsgeschwindigkeit der Kanäle läßt sich auf Grund der Raumladefeldstärke an den Kanalspitzen zusammen mit der gasionisierenden Strahlung verstehen. Ist ein Elektrode mit Elektrode verbindender Schlauch („Vorentladungskanal“) vorhanden, so kann in ihm die Stromsteigerung mit Spannungsabsenkung (Funken) vor sich gehen. In diesem Entladungsschlauch herrscht ein radiales Feld, ähnlich wie in einer positiven Säule einer Glimmentladung, welches die Entladung zusammenhält und ihre schnelle Entwicklung zu großen Stromstärken bei fallender Spannung bewirkt.

Ziel der Arbeit.

Das Ziel der vorliegenden Versuche ist, die Entwicklung der Elektronenlawine, die zunächst in dem Bereich der exponentiellen Verstärkung untersucht wurde¹⁾, weiter zu verfolgen. Es schließt sich die Frage an, ob der Lawinenkanal des *einen* Elektrons bereits den zukünftigen Funkenkanal darstellt, wenn ja, auf welche Weise der Übergang der normalen Lawine in den Funkenkanal erfolgt.

Einleitung.

Die Anwendung der Nebelkammer gestattete es, die ersten Stoßionisationsprozesse, die in Form einer „Elektronenlawine“ vor sich gehen, zu untersuchen. Die räumliche und zeitliche Ausbreitung der Lawinen konnte verfolgt werden und aus der Bewegung der Elektronen nahezu quantitativ erklärt werden¹⁾.

¹⁾ H. Raether, ZS. f. Phys. **107**, 91, 1937. (Im folgenden als I zitiert.)

Wie nun von Townsend aus der Aufnahme der Strom-Abstandscharakteristiken im stationären Zustand festgestellt wurde, wird neben der Stoßionisierung der Elektronen bei hohen Verstärkungen, d. h. großen Werten von $e^{\alpha x}$, die Wirkung neuer Prozesse merklich und verursacht einen höheren Stromanstieg als $e^{\alpha x}$. Solche Prozesse können sein: Stoßionisierung der positiven Ionen, Elektronenbefreiung aus der Kathode durch Aufprall positiver Ionen oder ultravioletter Lichtquanten, Photoionisierung einer das Gas ionisierenden Strahlung sowie Raumladungseinflüsse. Ist der Wert von $e^{\alpha d}$ genügend groß, entweder, indem man den Abstand der Elektroden d geeignet wählt oder dadurch, daß man α durch Anwendung einer höheren Feldstärke vergrößert, so kann der Fall eintreten, daß durch diese in der Entladungsstrecke vor sich gehenden Prozesse gerade wieder so viele Elektronen erzeugt werden, daß die Entladung sich durch diese „Nachlieferungselektronen“ selbst erhalten bzw. in eine stromstarke Entladung umschlagen kann, wie sie z. B. ein Funken darstellt.

Nun können wir in der Nebelkammer keine stationären Entladungen beobachten, sondern nur solche, die von kurzzeitig wirkenden Spannungen unterhalten werden. Von diesen Spannungsstößen wissen wir aber, daß sie nicht nur „Elektronenlawinen“ erzeugen, sondern auch diese Entladungen bis zu einem „Funken“ (Stoßdurchschlag) entwickeln können. Allerdings müssen wir hierzu die Höhe der Spannung größer als die statische Durchschlagsspannung wählen (Überspannung), um mit kurzdauernden Spannungsstößen (um ein Maß zu haben: kürzer als die Laufzeit eines Ions von Anode zu Kathode) einen Funken zu erzwingen. Trotz des nichtstationären Charakters haben wir also auch hier die gleiche Fragestellung: Welche von den oben angeführten Prozessen bewirken bei zunehmendem $e^{\alpha d}$ die Entwicklung der normalen Elektronenlawine in den Funkenkanal und in welcher Weise geht dieser Übergang vor sich.

Um dieser Frage durch Beobachtung mit der Nebelkammer beizukommen, wird man das Aussehen der einzelnen Elektronenlawine bei zunehmender Verstärkung verfolgen. Nun gibt es aber noch heute in der theoretischen Behandlung des Durchschlagproblems die Ansicht, daß ein Funke nur durch das Zusammenwirken mehrerer Lawinen zustande kommt, und zwar dadurch, daß sie durch ihre Raumladung die Ionisierungsbedingungen für die Folgelawinen ändern. In diesem Falle wäre es von vornherein hoffnungslos, die Beobachtung in der Nebelkammer vorzunehmen, da eine größere Lawinenfolge in der Entladungsstrecke die Verfolgung der Vorgänge unmöglich macht. Wie jedoch die folgenden Versuche zeigen werden, entwickelt sich auch schon bei mäßigen Über-

spannungen aus einer *einzig* Elektronenlawine der Funkenkanal, so daß wir unsere obige Fragestellung dadurch beantworten können, daß wir uns auf die Entwicklung *einer* Lawine bei zunehmender Stoßverstärkung beschränken können.

Damit sind zwei Möglichkeiten der Untersuchung gegeben: Die Vergrößerung der Stoßverstärkung tritt ein

a) durch Anwendung einer größeren Feldstärke (größeres α), bei fester Stoßzeit, d. h. fester Lawinenlänge;

b) durch Verlängerung der Stoßzeit (größeres x), bei fester Feldstärke, d. h. festem α .

Beide Wege wurden in der folgenden Arbeit besprochen.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe, wie sie in I benutzt wurde. Sie besteht aus einer Stoßanlage, die annähernd rechteckige Spannungstöße bis zu $3 \cdot 10^{-7}$ sec Dauer erzeugt. Der Raum zwischen zwei ebenen Elektroden von 3,6 cm Abstand, an welche die Stoßspannung gelegt wird, ist als Nebelkammer ausgebildet, so daß die in dem Elektrodenzwischenraum vor sich gehenden Stoßionisationsprozesse verfolgt werden können. Die Lawinen werden durch Photoelektronen gezündet, die ein Funke auf der Kathode auslöst, nach dem die Spannung an den Elektroden der Nebelkammer ihren Höchstwert erreicht hat. Hierdurch wird die Streuung beseitigt, die durch das Warten auf Elektronen entsteht. Näheres siehe in I, S. 93 u. f.

Teil A: Ergebnisse.

1. Beobachtungen bei normalem Expansionsverhältnis in der Nebelkammer (Luft: 273 Torr, 20° C).

a) *Die Entwicklung der Elektronenlawine bei Erhöhung der Spannung und festgehaltener Stoßzeit.* Wird die Spannung an den Elektroden erhöht und die Stoßzeit festgehalten, so beobachtet man:

Bei 11,4 kV/cm normale Elektronenlawinen von $\sim 1,9$ cm Länge, wie sie etwa in Fig. 1b durch Pfeile gekennzeichnet sind¹⁾;

bei 12 kV/cm setzt rasch eine starke Verbreiterung des Lawinenkopfes ein, während der Fuß seine Form beibehält²⁾. Das Aussehen der Lawine in diesem Stadium gibt Fig. 1 (a, b) wieder;

bei $\sim 12,3$ kV/cm hat sich die Lawine zu einem breiten Kanal durchentwickelt (vgl. Fig. 1c).

¹⁾ Vgl. auch die Figuren in I. — ²⁾ Bereits beschrieben in Verh. d. Phys. Ges., 18. Jahrg., Nr. 2 (Juli 1937), S. 54.

Im Dunkeln ist bei ~ 12 kV/cm ein sehr schwaches diffuses Leuchten des Lawinenkopfes zu bemerken, bei $\sim 12,3$ kV/cm beobachtet man einen dünnen Leuchtfaden von Elektrode zu Elektrode. Weitere geringe Spannungserhöhung bis 12,6 kV/cm steigert rasch das Leuchten dieses Fadens zu einem intensiv blauen Kanal. Bemerkenswert ist, daß häufig in Höhe des Lawinenkopfes ein besonders stark leuchtender Knoten im Kanal zu bemerken ist. Diese soeben beschriebene Entwicklung der Lawine

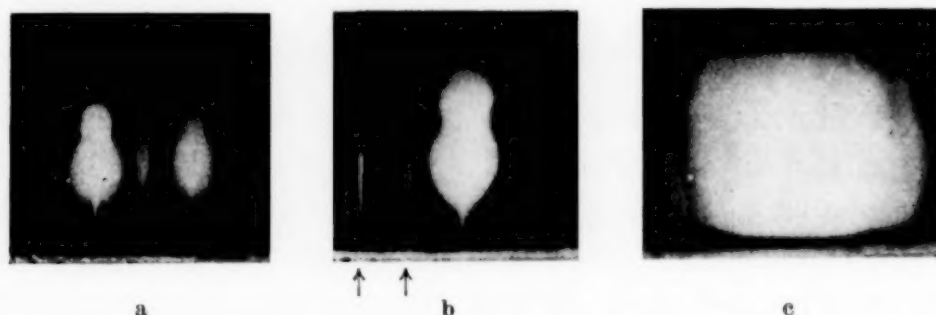


Fig. 1. Die Entwicklung einer Elektronenlawine, wie sie in b die Pfeile andeuten, in einen durchgehenden Kanal (bei normalem Expansionsverhältnis in der Kammer). Es wird in der Reihenfolge a, b, c entweder bei fester Stoßzeit die Spannung gesteigert oder bei fester Stoßspannung die Stoßdauer verlängert. b stellt ein gegen a fortgeschrittenes Stadium dar, erkenntlich an dem Ansatz eines auf die Anode hin gerichteten Kanals. In c ist die Entwicklung zu einem durchgehenden Kanal vollzogen. (Luft, 273 Torr.) (Oben: Anode, unten: Kathode, desgl. Fig. 2, 3 und 4.)

geht in gleicher Weise bei kleineren bzw. größeren Lawinenlängen vor sich. Es seien als Beispiel die Werte bei einer Lawinenlänge von 3 cm wiedergegeben:

10,9 kV/cm normale Lawine,
11,3 „ starke Aufblähung des Lawinenkopfes,
bei weiterer geringer Spannungserhöhung durchgehender Kanal.

Berechnet man den Wert von αd (α Elektronenstoßionisierungsfaktor, d Lawinenlänge) bei derjenigen Feldstärke, bei welcher die Verbreiterung des Kopfes einsetzt, so liegt dieser jeweils bei Werten von αd um 20 herum, unabhängig davon, welche Lawinenlänge eingestellt wurde.

Wie besonders an Fig. 1 b zu erkennen ist, setzt, abgesehen von der Verdickung des Lawinenkopfes, ein nach der Anode zu strebender Kanal an, von dem sich später zeigen wird, daß er mit hoher Geschwindigkeit nach der Anode läuft. Unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen läßt sich diese Entwicklung im einzelnen schlecht verfolgen, da die starke Ionenbildung die Kammer verseucht und rasch aufeinanderfolgende Expansionen verhindert. Weiteres siehe unter Abschnitt 2.

b) Die Entwicklung der Elektronenlawine bei Verlängerung der Dauer des Spannungstoßes und festgehaltener Spannung. Die Entwicklung der Lawine erfolgt vollkommen ähnlich:

12 kV/cm:			
Leitungslänge:	22 m	normale Lawine	(Fig. 1 b \uparrow)
„	25 m	verbreiteter Kopf	(Fig. 1 a)
„	27 m	verbreiteter Kopf	(Fig. 1 b)
„	29 m	durchgehender breiter Kanal (dünner Leuchtfaden)	(Fig. 1 c)
„	30—31 m	gut leuchtender Funkenkanal	

Die Beobachtung der Lawinenentwicklung durch Verlängerung der Stoßzeit ermöglicht eine Schätzung ihrer Geschwindigkeit. Da sich die Elektronenlawine innerhalb $\frac{8}{3} \cdot 10^{-8}$ sec (2×4 m) in einen durchgehenden Kanal umbildet, also in dieser Zeit mindestens den Elektrodenabstand von 3,6 cm überbrückt hat, erhalten wir eine Entwicklungsgeschwindigkeit von etwa $1,3 \cdot 10^8$ cm/sec. Bei normaler Weiterentwicklung (Geschwindigkeit $u = 1,25 \cdot 10^7$ cm/sec)¹⁾ wäre die Lawine innerhalb dieser Zeit nur um etwa 3 mm länger geworden.

Auch hier (wie in a) beginnt die Verdickung des Lawinenkopfes bei αx etwa 20, so daß wir schließen können, daß bei dieser kritischen Verstärkung im Lawinenkopf ein Prozeß mit hoher Entwicklungsgeschwindigkeit den Übergang in den Funkenkanal herbeiführt.

Dieses Ergebnis der hohen Entwicklungsgeschwindigkeit wird durch Beobachtung der Leuchterscheinungen bestätigt: Bei etwa 12 kV/cm und 25 m Leitungslänge ($\sim 1,9$ Spurenlänge) ist im gut verdunkelten Raum ein schwaches Leuchten des Lawinenkopfes bemerkbar, bisweilen ein schwacher, vom Lawinenkopf zur Anode gehender Leuchtfaden. Bereits bei 29 m sind dünne *durchgehende* Kanäle vorhanden. Im folgenden ist eine Versuchsreihe wiedergegeben, die angibt, wievielfach bei zehn Spannungsstößen ein Leuchten des Lawinenkopfes (L) bzw. durchgehende Leuchtfäden (K) auftraten:

Leitungslänge (m)	25	27	29
L	10	5	1
K	0	5 ²⁾	9

¹⁾ Vgl. I, S. 100. — ²⁾ Die durchgehenden Kanäle sind bei 27 m im allgemeinen lichtschwächer als bei 29 m.

Wir erhalten hieraus für die Entwicklungsgeschwindigkeit des durchgehenden Kanals ebenfalls Werte größer als 10^8 cm/sec.

Bei Drucken von 80 Torr wurde ebenso ein rascher Übergang in den Kanal festgestellt.

Die Entwicklung der Elektronenlawine: Schmäler Lawinenkanal — stark verbreiteter Kopf — durchgehender Kanal, geht in gleicher Weise in Wasserstoff vor sich.

Um mehr Einzelheiten über die Art des Überganges der normalen Elektronenlawine in den durchgehenden Kanal zu erfahren, ist ein anderer Weg notwendig, da die starke Nebelbildung um die Spuren den Einblick in ihre Entwicklung erschwert.

2. Beobachtungen bei unternormalem Expansionsverhältnis der Nebelkammer (Luft: 20° C).

Vorbemerkung: Wie von mehreren Seiten festgestellt wurde¹⁾, erhält man Nebelspuren von elektrischen Entladungen auch bei kleinerem Expansionsverhältnis als dem normalen. Man nimmt an, daß bei unternormaler Expansion nur noch die Stellen stärkster Ionenkonzentration als Kondensationszentren dienen.

Das Auftreten von Gasentladungsspuren bei unternormaler Expansion ist bisher bei den in bezug auf den Strom unkontrollierbaren Entladungen einer Spitze sowie den schon erheblich fortgeschrittenen Entladungsbahnen im homogenen Feld beobachtet worden, so daß zur Deutung dieser Erscheinung vielerlei Faktoren beitragen konnten.

Diese Erscheinung zeigte sich jedoch auch bei einer Elektronenlawine, in der die Ionendichte stetig reguliert werden kann. Es wurde folgendes beobachtet: Bei fester Stoßzeit [also fester Lawinenlänge (1,9 cm) und gleichem Anfangsdruck (320 T, 20° C)] wurde als Funktion des Expansionsverhältnisses ε die Feldstärke E/p gemessen, bei der die ersten Tropfen in der Kammer sichtbar wurden:

ε	1,18	1,16	1,15	1,14	1,13
E/p (0° C) . .	36,8	37,6	41,4	45,2	45,3
αx	3,4	3,9	9,4	16	16,5

¹⁾ H. Kroemer, Arch. f. Elektr. **28**, 703, 1934; E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. Phys. **103**, 316, 1936.

Die ersten beiden Werte von αx entsprechen meinen früheren Beobachtungen des Einsatzes der Stoßionisierung (I, S. 98), die Werte bei geringer Expansion deuten auf eine erst bei hoher Verstärkung wirksam werdende Kondensationsmöglichkeit. Vielleicht ist diese Möglichkeit in doppelt ionisierten Molekülen gegeben, die eine geringere Übersättigung benötigen, da die doppelte Ladung den Dampfdruck an der Oberfläche einer kleinen Kugel stärker an den einer ebenen Oberfläche nähert als eine einfache Ladung. Da zweifach ionisierte Moleküle bevorzugt an Stellen starker Träger (Elektronen)-Konzentration entstehen, werden bei kleinem Expansionsverhältnis solche ionendichte Gegenden sichtbar werden.

Diese Tatsache wurde benutzt, um die Entwicklung der Lawine besser zu verfolgen, und zwar auf folgende Weise: Ist die Stoßzeit so gewählt,



Fig. 2. Die Entwicklung einer Elektronenlawine in den durchgehenden Kanal bei unter-normalem Expansionsverhältnis. Das Expansionsverhältnis ist soweit erniedrigt worden, daß von einer Elektronenlawine nur noch die Gegend des Lawinenkopfes zu sehen ist (a). In der Reihenfolge a—d ist die Spannung an der Entladungsstrecke gesteigert worden (s. Text), d und e sind bei gleicher Spannung aufgenommen. Die Bilder zeigen, daß als erstes ein Kanal vom Lawinenkopf zur Anode läuft und *anschließend* der Kanal zur Kathode entsteht.

daß eine normale, den halben Elektrodenabstand durchlaufende Lawine entsteht, so wird das Expansionsverhältnis erniedrigt, E/p aber konstant gehalten. Jetzt ist im wesentlichen nur noch der ionendichte Lawinenkopf in der Mitte der Entladungsstrecke sichtbar, dessen Weiterentwicklung bei Spannungssteigerung bzw. Stoßzeitverlängerung verfolgt werden kann. Für die folgenden Beobachtungen wurde das Expansionsverhältnis von 1,17 (Alkohol-Wasser-Gemisch 1 : 3) auf 1,13 herabgesetzt und bei einem Enddruck von 260 Torr (20° C) gearbeitet.

a) *Stoßdauer festgehalten, Spannung erhöht.* Unter den eben angegebenen Bedingungen und 20 m Leitung beobachtet man bei 11,8 kV/cm in etwa 1,3 cm Entfernung von der Kathode eine wenige Millimeter lange Nebelspur (vgl. Fig. 2a). (Die Aufnahmenfolge der Fig. 2 wurde zwar bei einer 8 m kürzeren Stoßzeit aufgenommen und bezieht sich auf später zu erwähnende Versuche, doch ist die Entwicklung bei der hier besprochenen längeren Stoßdauer vollkommen die gleiche.) Die Länge der Spur streute

nach der Anode hin, ihre Entfernung von der Kathode blieb jedoch konstant. Mit zunehmender Spannung wächst die Nebelspur zur Anode hin (Fig. 2b und c), bis bei $\sim 12,2$ kV/cm eine die ganze Entladungsstrecke durchquerende Spur auftritt (Fig. 2d und e). Wir erhalten das Ergebnis, daß der Übergang der Lawine in den Kanal in der Weise vor sich geht, daß zuerst die Entfernung Lawinenkopf—Anode durch einen „anodenseitigen“ Kanal überbrückt wird und dann erst die Brücke zur Kathode durch einen „kathodenseitigen“ Kanal geschlagen wird.

Während man die Länge des anodenseitigen Kanals innerhalb enger Grenzen mit der Spannung verändern kann, ist der kathodenseitige Kanal ausgebildet oder nicht, d. h. seine Entwicklung ist stärker von der Spannung abhängig als die des anodenseitigen Kanals. Es entspricht dies der Beobachtung im inhomogenen Feld (Kugel gegen Platte), wonach die Länge der Kanalentladungen („räumliche Lichtenbergsche Figuren“) der positiven Kugel schneller mit der Spannung zunimmt als die der negativen Kugel¹⁾. Nur einige Male sank die Spannung an den Elektroden rechtzeitig genug ab, um das Rückwachsen des kathodenseitigen Kanals zu stoppen. Man beobachtete in diesem Falle verästelte Ausläufer vom Lawinenkopf nach der Kathode zu laufend, ähnlich wie es Fig. 3b zeigt. In den meisten Fällen aber ging der Kanal glatt von Elektrode zu Elektrode. Ab und zu waren nach der Kathode gerichtete Auswüchse zu sehen (Fig. 2e), die immer in Höhe der zuerst sichtbaren Spur (Fig. 2a, Lawinenkopf) liegen. Der Ausgangspunkt dieser Auswüchse ist offenbar mit dem oben erwähnten heller leuchtenden Knoten in Höhe des Lawinenkopfes identisch. Im gut verdunkelten Raum sind sowohl die halben als auch die durchgehenden Kanäle an einem schwachen bläulichen Leuchten erkennbar.

b) Spannung fest, Stoßzeit verlängert. Die Elektronenlawine durchläuft dieselben Stadien, wenn die Stoßzeit verlängert wird, so daß wir einen Einblick in die Entwicklungsgeschwindigkeit dieser Prozesse erhalten.

Gehen wir von den gleichen Bedingungen aus wie oben, so erhalten wir bei Verlängerung der Leitung um 3 m fast immer den Kanal Lawinenkopf—Anode voll ausgebildet. Da hierbei eine Länge von $\sim 1,4$ cm durchlaufen wird, so ergibt sich die mittlere Vorwachsgeschwindigkeit des Anodenkanals zu $\sim 7 \cdot 10^7$ cm/sec. Verlängern wir die Leitung um weitere 1,5 m, so erhalten wir den durchgehenden Kanal. Da hierbei, unter der Annahme, daß die Entwicklung im Lawinenkopf angesetzt hat, eine Strecke von

¹⁾ E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. techn. Phys. **11**, 435, 1935.

$\sim 1,2$ cm durchlaufen wurde, erhalten wir eine Mindestgeschwindigkeit von $1,2 \cdot 10^8$ cm/sec. Die Entwicklung nach der Kathode zu geht also rascher als die nach der Anode. Diese Zahlenwerte wurden durch Auswertung mehrerer Filme erhalten.

Es wurden noch folgende Versuche zur Vervollständigung dieses Bildes vorgenommen:

1. *Beobachtungen bei kürzerer Stoßzeit.* Der Lawinenkern wurde durch Verkürzung der Stoßzeit näher an die Kathode verlegt (etwa in 1 cm Entfernung) und das Augenmerk auf die Entwicklung des anodenseitigen Kanals gerichtet. Wiederum ergab sich der Spielraum zwischen erster Sichtbarkeit des Lawinenkerns (12,7 kV/cm) und dem Auftreten eines durchgehenden Kanals (13,2 kV/cm) als klein. Es wurde ebenfalls die Beobachtung bestätigt, daß, bevor die Verbindung Kern—Kathode hergestellt war, sich der anodenseitige Kanal ausgebildet hatte. Die verschiedenen Stadien zeigt Fig. 2. Die Dauer der Ausbildung dieser Phasen ist folgende: Bei einer Feldstärke von etwa 12,9 kV/cm hat sich die Nebelspur um $\sim 1,6$ cm nach der Anode verschoben, wenn die Leitung um 3 m verlängert wird. Mehrere Meßreihen dieser Art, visuell wie photographisch, ergaben Werte zwischen 7 bis $9 \cdot 10^7$ cm/sec für die mittlere Vorwachsengeschwindigkeit nach der Anode, ähnlich wie unter b) gemessen wurde.

2. *Beobachtungen bei längerer Stoßzeit.* Um die Entwicklung der Spur gegen die Kathode genauer zu beobachten, wurde der Lawinenkern durch Verlängerung der Stoßzeit näher an die Anode gebracht, so daß in etwa 2,2 cm von der Kathode entfernt bei $\sim 10,9$ kV/cm der Lawinenkern auftrat (Fig. 3a). Bei etwa 11,4 kV/cm hatte sich der durchgehende Kanal gebildet (Fig. 3c). Infolge der größeren Entfernung Kern—Kathode war es möglich, öfter als unter 2 a) nur halb entwickelte Kanäle zu erhalten (Fig. 3b), woraus eindeutig hervorgeht, daß der kathodenseitige Kanal vom Lawinenkopf in Richtung Kathode vorwächst. Um die Dauer dieses Rückwachsens zu messen, wurde bei einer Feldstärke von etwa 11,1 kV/cm die Stoßzeit variiert. Eine größere Zahl von visuellen sowie photographischen Messungen ergab, daß bei 38 m Leitung der Kern, bei 40 m teils halbe, teils durchgehende und bei 41 m fast immer fertige kathodenseitige Kanäle ausgebildet waren. Hieraus berechnet man eine mittlere Entwicklungsgeschwindigkeit von mindestens 1,1 bis $1,3 \cdot 10^8$ cm/sec, wenn als durchlaufene Strecke die Entfernung Kern—

anfang—Kathode angesetzt wird, in Übereinstimmung mit den Werten unter b).

Während die anodenseitigen Kanäle immer genau in Feldlinienrichtung, d. h. auf dem kürzesten Wege zur Anode streben, laufen die nur halb entwickelten kathodenseitigen Kanäle oft unter kleinen Winkeln gegen die Feldrichtung von dem Kern weg. In vielen Fällen nehmen sie

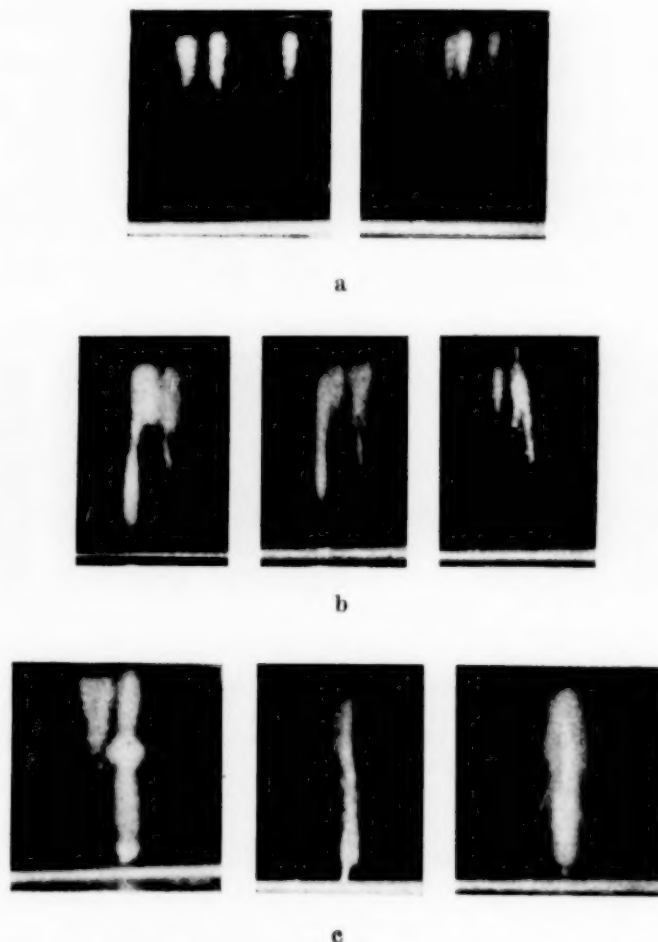


Fig. 3. Entwicklung der Elektronenlawine unter den gleichen Verhältnissen wie Fig. 2, die Spannungsdauer ist jedoch so vergrößert worden, daß die normale Lawine bis fast an die Anode reicht. (a) Lawinenkopf an der Anode. Nimmt die Spannung zu, so schießen die kathodenseitigen Kanäle hervor (b) und bilden den durchgehenden Kanal (c).

in ihrem Lauf auf die Kathode an Breite zu, in ihrer unmittelbaren Nähe dagegen gehen sie in eine dünne Spur über (Fig. 3c). Diese Stelle leuchtet bei Beobachtung im Dunkeln in weißem Licht.

In vielen Fällen, wo sofort der ganze Kanal die Strecke durchläuft, ist wiederum in der Gegend des ursprünglichen Lawinenkopfes eine „Verzweigung“ zu beobachten, deren Abstand innerhalb 10% mit dem Abstand Kopf—Kathode übereinstimmt (Fig. 3c).

3. Spitze im homogenen Felde.

Die Betrachtung der Bilder über die Lawinenentwicklung legt die Auffassung nahe, die Kanäle vom Lawinenkopf nach der Anode oder Kathode verhalten sich ähnlich wie Entladungen, die von einer negativen Spitze zur Anode (anodenseitiger Kanal) bzw. positiven Spitze zur Kathode (kathodenseitiger Kanal) ausgehen.

Um das Aussehen solcher Entladungen einer metallischen Spitze im homogenen Felde zu untersuchen, wenn möglich die Vorwachsgeschwindigkeit dieser Entladungen zu messen und sie mit den obigen Werten zu vergleichen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Eine kleine Metallkugel von 1 mm Durchmesser, desgleichen eine Nähnadelspitze in dem homogenen Feld von 3,6 cm Abstand ergab bei normalem



Fig. 4. Entladungen an einer Spitze im homogenen Feld (unternormales Expansionsverhältnis). Spitzenlänge 1 mm. In a: Spitze unten und negativ, in b: Spitze oben und positiv. Spannung etwa 32 kV in a, 37 kV in b. Stoßdauer $\sim 2,5 \cdot 10^{-7}$ sec.

Expansionsverhältnis bei stark streuendem Einsatz nur in allgemeinen Nebel gehüllte Entladungen. Eine Struktur wurde erst bei vermindertem Expansionsverhältnis sichtbar. Es wurde daher unter gleichen Bedingungen wie oben (siehe Abschnitt 2) die Entladung einer Nähnadelspitze, die etwa 1 mm aus der einen Plattenelektrode herausragte, beobachtet. Der Einsatz der Kanäle (siehe Fig. 4) streute stark und lag bei negativer Spitze niedriger als bei positiver Spitze (~ 32 kV gegen ~ 37 kV). Infolge der Unregelmäßigkeit des Entladungseinsatzes, die auch durch Bestrahlung mit einem Funken nicht aufgehoben wurde, gelang kein reproduzierbares Abschneiden der Kanäle, so daß eine Messung der Geschwindigkeit nicht möglich war.

Die Ähnlichkeit der Entladungen ist jedoch auffallend: Von einer *negativen* Spitze gehen nicht verästelte, sondern gerade durchlaufende Kanäle aus, wie wir es vom anodenseitigen Kanal, der vom Lawinenkopf

ausgeht, her wissen. Von der *positiven* Metallspitze gehen verästelte Entladungen aus, entsprechend den Kanälen in Fig. 3b. Desgleichen beginnt die positive Entladung bei höheren Spannungen als die negative, ähnlich wie bei festgehaltener Stoßzeit der kathodenseitige Kanal bei höheren Spannungen entsteht als der anodenseitige¹⁾. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, daß die Raumladung in dem homogenen Felde in gleicher Weise ein inhomogenes Feld erzeugt wie die Metallspitze.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen bestätigen die Vermutung, die sich einem sogleich bei der Betrachtung der Elektronenlawinen in ihrem frühesten Stadium aufdrängt, nämlich die, daß der Kanal einer normalen Elektronenlawine bereits den späteren Funkenkanal vorzeichnet. Wir können sagen, daß auch bei starker Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\sim \frac{1 \text{ Lawine}}{\text{cm}^2}$ in 10^{-7} sec: $\sim 10^{-12}$ A/cm²) und 10 bis 20% Überspannung der Stoßdurchschlag eine Angelegenheit einer *einzig* Lawine ohne Mit-hilfe der Nachbarlawinen ist. In dieser Lawine gehen unabhängig von den anderen Lawinen diejenigen Prozesse vor sich, die die Umwandlung der normalen Elektronenlawine in den „Funken“ bewirken. Die Funken-entwicklung geht also von Anfang an in einem engen Kanal vor sich, auch schon in den allerersten Anfängen, im Gegensatz zu den bisher ausführlicher entwickelten Theorien, die eine Entwicklung in ebenen Fronten zugrunde legen.

Die Frage, ob bereits *ein* Elektron den Durchschlag einleiten kann, ist schon früh diskutiert worden. Die ersten experimentellen Anzeichen hierfür fand Strigel²⁾ in Messungen des Entladeverzuges bei hohen Überspannungen (> 50%) und kleinen Abständen (0,11 cm): Der mittlere Entladeverzug strebte gegen einen Zeitwert, innerhalb dessen im Mittel gerade ein Elektron lichtelektrisch ausgelöst wurde. Vorausgesetzt, daß nur lichtelektrisch ausgelöste Elektronen (keine „Klebeelektronen“) wirksam sind, kann man den Durchschlag auf dieses eine Elektron zurückführen. Merkwürdigerweise zeigt sich auch ein Einfluß der Bestrahlungsstärke auf die Elektronenzahl, die den Durchschlag einleitet³⁾. Trotz dieser Einflüsse zeigen jedoch die Nebelkammerversuche, daß

¹⁾ Die Versuche im inhomogenen Feld (Kugel-Platte, vgl. S. 471, Anm. 1) zeigen auch die eben beschriebenen Eigenschaften und ergeben ebenfalls eine höhere Vorwachs-geschwindigkeit der positiven Kanäle ($1 \cdot 10^8$ cm/sec) gegenüber den negativen (im Mittel $\sim 2 \cdot 10^7$ cm/sec). — ²⁾ R. Strigel, Wiss. Veröff. des Siemens-Konzerns XI, 1, S. 52, 1932. — ³⁾ R. Strigel, Elektrische Stoßfestigkeit, S. 22. Berlin 1939.

diese Annahme von Strigel richtig war. Bei kleineren Überspannungen hingegen ließen sich nur mehr Vermutungen anstellen. Erst die Nebelkammerversuche gestatten die Aussage, daß bei niederen Überspannungen der Funkenkanal von einer Elektronenlawine gebildet wird, unabhängig von anderen Lawinen. Darüber hinaus geben sie einen Aufschluß über die räumliche und zeitliche Entwicklung der Prozesse, die zum Funkenkanal führen.

Fassen wir das Versuchsergebnis über die Entwicklung der Lawine in den Funkenkanal zusammen, so haben wir folgendes Bild: Nehmen wir eine Stoßdauer von wenigen 10^{-7} sec (Elektrodenabstand: einige cm) und nicht übertrieben hohe Überspannung (10 bis 20%), so läuft eine Elektronenlawine mit etwa $1,25 \cdot 10^7$ cm/sec von der Kathode weg in den Gasraum. Hat im Verstärkungsfaktor $e^{\alpha x} \propto x$ einen Wert von etwa 20 erreicht, so wird die Elektronenlawine instabil und es beginnt sich vom Lawinenkopf aus ein Kanal nach der Anode hin zu entwickeln, der mit einer mittleren Geschwindigkeit von 7 bis $9 \cdot 10^7$ cm/sec (bei meinen Versuchsbedingungen: Druck ~ 260 Torr, Überspannung 10 bis 20%) vorwächst. Hat dieser anodenseitige Kanal den Bereich der Anode erreicht, so läuft mit noch höherer Geschwindigkeit ($> 1,2 \cdot 10^8$ cm/sec) ein Kanal aus der Gegend des Lawinenkopfes meist in der Bahn der ursprünglichen Lawine zur Kathode zurück. Der Kopf der Lawine ist also der Startpunkt für den Funken, und nicht die Kathode, wie die Meinung war. Ist der kathodenseitige Kanal an der Kathode angekommen, so überbrückt ein durchgehender schmaler Kanal beide Elektroden. In diesem vorerst nur sehr schwach leuchtenden Elektronen- und Ionenschlauch setzt eine starke Stromsteigerung ein und steigert dessen Leuchtintensität zu der des „Funkens“.

Das Auftreten dieser schwach leuchtenden, durchgehenden Kanäle, die dem hellen Funkenkanal vorausgehen, weswegen wir sie „Vorentladungskanäle“ genannt haben, ist bereits in früheren, gemeinsam mit Flegler mitgeteilten Untersuchungen beschrieben worden (siehe oben). Die vorliegenden Ergebnisse stellen mithin die Verbindung zwischen der Arbeit des Verfassers über die Elektronenlawine, also der allerersten Stoßionisationsprozesse dar und jenen Untersuchungen, die die fortgeschrittene Entladung der Vorentladungskanäle behandeln¹⁾.

¹⁾ Der Grund für das in diesen Versuchen alleinige Auftreten von *dünnen* Vorentladungskanälen liegt wohl darin, daß die Expansion mit Wasserdampf als Kondensationssubstanz bei einem Elektrodenabstand von 2,0 cm unternormal ist, d. h. es tritt die bei Verwendung von Wasserdampf notwendige größere Unterkühlung zwischen den nur 2 cm entfernten Metallplatten gerade nicht mehr ein. Hierfür spricht ein früherer Versuch, in der damals verwendeten Anordnung ein Alkohol-Wasser-Gemisch zu benutzen; hierbei ergaben sich jeweils nur stark

Wie bereits erwähnt, ist sowohl der anodenseitige, noch besser der durchgehende Kanal an seinem schwachen Leuchten im verdunkelten Raum erkennbar. Diese „Vorentladungskanäle“ scheinen mit den von Dunnington¹⁾ beschriebenen „hazy streaks“ identisch zu sein, die die ersten Anzeichen der Funkenentladung bei der Beobachtung mit dem elektrooptischen Verschuß sind. Auf diese Weise ergänzen sich Nebelkammer und elektrooptische Untersuchungsmethoden, indem letztere die Ausbildung des hellen Funkenkanals in dem „Vorentladungskanal“ (Funkenkopfgeschwindigkeit und seine Vorwachsrichtung, Beginn des hellen Funkens innerhalb des Kanals usw.) untersuchen, wozu die Nebelkammer nicht mehr geeignet ist.

Teil B: Diskussion der Ergebnisse.

Im folgenden wollen wir versuchen, ein Bild über die Vorgänge des Vor- und Rückwachsens der Kanäle unter Zuhilfenahme weiterer Beobachtungen zu entwerfen. Im Gegensatz zum bisher Beschriebenen wird das Folgende z. T. auf Vermutungen aufgebaut sein, die sich aber infolge der Schwierigkeit der Frage nicht vermeiden lassen.

1. Die Verbreiterung des Lawinenkopfes.

Die Breite der Nebelspur einer Elektronenlawine (b) hängt auf Grund der Elektronendiffusion in folgender Weise (I, S. 106) von ihrer Länge x ab

$$b = 2 \sqrt{\frac{6 U \alpha}{E}} x$$

(E angelegte Feldstärke, α Elektronenstoßionisierungskoeffizient, U ungeordnete Energie der Elektronen). Hieraus ist sofort ersichtlich, daß die auf S. 466 mitgeteilte Beobachtung, daß bei fester Länge x eine

eingenebelte Spuren im Einklang mit den Versuchen in der neuen (Elektrodenabstand 3,6 cm), auch hier verwendeten Nebelkammer (vgl. I). Da bei Verwendung eines Alkohol-Wasser-Gemisches eine geringere Unterkühlung notwendig ist, so stören die Elektrodenplatten auch in der früheren Nebelkammeranordnung nicht. — Die damals erhaltenen Spuren, die *im Gas* beginnen (Fig. 1 in ZS. f. Phys. **99**, 635, 1936; Fig. 4c und d ebenda **103**, 315, 1936), möchte ich daher jetzt wie die in Fig. 2 und 3 gezeigten Spuren deuten, d. h. daß der Anfang der Lawine unterdrückt worden ist.

¹⁾ F. G. Dunnington, Phys. Rev. **38**, 1535, 1931; L. v. Hamos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1930.

Verbreiterung des Lawinenkopfes um mehr als das Doppelte bei einer Spannungsänderung von nur 5% eintritt, nicht auf Grund der Diffusion von Elektronen zu erklären ist. Da der Fuß der Lawine seine normale schlanke Gestalt beibehält, ist hierfür ein Vorgang verantwortlich zu machen, der bei hohen Verstärkungen im Lawinenkopf einsetzt. Es bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Die Verbreiterung ist ein Prozeß, der noch *während* des Spannungsstoßes geschieht, also noch während des Elektronenlaufes auf die Anode, und besteht in einer Ionenpaarbildung außerhalb des eigentlichen Lawinenkanals infolge Photoionisation des Gases durch Strahlung, die durch Elektronenstoß im Lawinenkopf angeregt wird.

2. Die Verbreiterung geschieht *nach* Abklingen des Spannungsstoßes, indem die Ladungsträger infolge ihrer großen Zahl nicht mehr an ihrer Entstehungsstelle als Tröpfchen fixiert werden können, da der Gehalt an Kondensationssubstanz in dem Volumenteil zu gering ist.

Zu 1. Der sicherste Beweis für das Vorhandensein einer Ionenpaarbildung durch Strahlung wäre, den Spannungsstoß noch einige 10^{-8} sec an den Elektroden liegen zu lassen, um aus den durch die Strahlung abgespaltenen Elektronen einige Millimeter lange Lawinen entwickeln zu lassen, die leicht sichtbar wären. Dieser Versuch stößt insofern auf beträchtliche Schwierigkeiten, als bei Verlängerung der Stoßdauer die rasche Weiterentwicklung der Lawine (anoden- und kathodenseitiger Kanal) einsetzt, wobei die Spur in allgemeinen Nebel gehüllt wird (vgl. Fig. 1 c). Die Einführung von Trennwänden (Glimmer, Zelluloid) mit kleinen Öffnungen brachte ebenfalls neue Schwierigkeiten mit sich (Störung der Kondensation durch die Wandnähe, Gleitentladungen längs Trennwand), in einigen Fällen jedoch beobachtete man gut eine große Zahl von einigen Millimeter langen Lawinen in der Umgebung der Spur, ein reproduzierbares Auftreten dieser Erscheinung gelang jedoch infolge der vielen Störungen nicht. Aus diesen Gründen wurde vorläufig der Versuch aufgegeben, in der Nebelkammer den Nachweis zu erbringen, daß bereits in der *unselbständigen* Entladung eine gasionisierende Strahlung angeregt wird¹⁾. Es wird diese Frage genauer durch Messung der Absorptionseigenschaften der Strahlung einer stationären unselbständigen Entladung untersucht werden.

¹⁾ Über den Nachweis einer gasionisierenden Strahlung des Funkens vgl. H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938.

Zu 2. Wenn auch der Anteil der Strahlung an der Verbreiterung des Lawinenkopfes noch offen ist, so ist zu bedenken, daß wir uns mit den hier erzeugten Ionendichten nahe an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Nebelkammer befinden. In einem cm^3 der Nebelkammer befinden sich $\sim 10^{17}$ Wasser- und Alkoholmoleküle. Ein Tröpfchen, das wir in der Nebelkammer sehen, habe einen Durchmesser von $\sim 10^{-5}$ cm, es enthält also $\sim 10^8$ Moleküle. Die Zahl der im cm^3 maximal möglichen Tröpfchen von 10^{-5} cm Durchmesser ist etwa 10^9 , mithin können nicht mehr als 10^9 Ionen/ cm^3 fixiert werden, die darüber hinaus vorhandenen Ionen (die negativen sind durch Anlagerung der Elektronen entstanden) müssen in das Nachbarvolumen wandern, um als Kondensationskerne dienen zu können. Unter den obigen Versuchsbedingungen werden, vorausgesetzt, daß die Zahl der durch Stoßionisation gebildeten Träger noch auf Grund der Formel $e^{\alpha d}$ berechnet werden darf, etwa 10^7 bis 10^8 Ionen auf einer Länge von 0,5 cm in einer Breite von 0,1 bis 0,2 cm gebildet, mithin wird die Ionendichte etwa 10^9 Ionen/ cm^3 . Trotz der Unsicherheit einzelner Annahmen müssen wir aus der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung beider Zahlen damit rechnen, daß infolge zu hoher Ionendichten ein formgetreues Abbild der Lawinenform nicht mehr entstehen kann.

Zusammenfassend läßt sich über die Verbreiterung des Lawinenkopfes sowie über die große Ausdehnung des durchgehenden Kanals sagen, daß wir bei den hohen Verstärkungen schon beinahe an die maximale Ionenzahl kommen, die an dem Entstehungsort der Ionen durch Tröpfchen fixiert werden kann. Andererseits sprechen Beobachtungen dafür, daß eine gasionisierende Strahlung mitwirkt, um außerhalb des eigentlichen Lawinenbereiches Ionenpaare zu bilden. Diese Möglichkeit soll aber noch durch Versuche mit stationären Entladungen nachgeprüft werden.

Es interessiert in diesem Zusammenhang, die Ionendichten der durch schwere Teilchen erzeugten Spuren zu überschlagen.

Der Durchmesser einer α -Teilchenspur beträgt bei 760 Torr und 15°C in Luft etwa $2 \cdot 10^{-2}$ cm. [Denn die kleinste noch meßbare Luftreichweite der von den α -Teilchen erzeugten δ -Strahlen ist nach T. Alper¹⁾ 0,01 cm.] Die Zahl der gebildeten Ionen beträgt etwa $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, woraus sich eine Ionendichte von $\sim 5 \cdot 10^7$ Ionen/ cm^3 bei 760 Torr ergibt. Da bei einem Tröpfchenradius von 10^{-5} cm $10^9 \frac{\text{Tröpfchen}}{\text{cm}^3}$ maximal entstehen können, haben wir für α -Teilchen normale Kondensationsverhältnisse. Desgleichen bei „Rückstoßstrahlen“, die zwar eine mehrfache, aber keine größenordnungsmäßig höhere spezifische Ionisation als α -Teilchen haben.

¹⁾ T. Alper, ZS. f. Phys. **76**, 172, 1932.

2. Das Vorwachsen des anodenseitigen Kanals.

Das Vorwachsen des anodenseitigen Kanals mit der hohen Geschwindigkeit von 7 bis $9 \cdot 10^7$ cm/sec, also etwa 7mal der normalen Lawinengeschwindigkeit, erfolgt ziemlich genau in Feldrichtung. Der Kanalquerschnitt nimmt gegen die Anode hin langsam zu.

a) *Der Einfluß der Feldverzerrung auf die Elektronenbeweglichkeit.* Um diese erhöhte Vorwachsgeschwindigkeit zu verstehen, müssen wir die Felderhöhung vor der Kanalspitze durch Raumladungen berücksichtigen. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß die vordersten (Front-) Elektronen in dem Feld

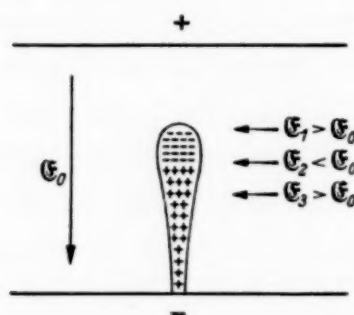


Fig. 5. Feldverhältnisse in einer Elektronenlawine bei hoher Verstärkung.

des negativen Lawinenkopfes laufen, welches größer als das ursprüngliche Feld \mathcal{E}_0 werden kann¹⁾. Bedenkt man aber, daß die Vorwachsgeschwindigkeit der Elektronen vor der Kanalspitze nur mit der Wurzel aus der Feldstärke zunimmt, so wäre eine Feldsteigerung auf etwa $40 \mathcal{E}_0$ an dem Lawinenkopf anzunehmen, um die beobachteten hohen Geschwindigkeiten zu erklären. Derart hohe Feldverzerrungen anzunehmen — zumal die Spurbilder den Eindruck erwecken, als ob das Führungsfeld \mathcal{E}_0 noch einen Einfluß hat —, ist aber nicht notwendig, da bei hohen Feldstärken die Gültigkeit der verwendeten Beweglichkeitsformel

$$u = a \sqrt[4]{\frac{eE\lambda}{m}} \quad (a \approx 1) \text{ aufzuhören beginnt. Die Voraussetzung, daß die}$$

¹⁾ Das Entstehen von Feldverzerrungen größer als $2 \mathcal{E}_0$ vor und hinter dem Lawinenkopf (\mathcal{E}_0 Stärke des homogenen elektrostatischen Feldes) ist von J. J. Sämmmer (ZS. f. Phys. **83**, 814, 1933) bezweifelt worden. Die Grenze von $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_3 = 2 \mathcal{E}_0$ soll dadurch gegeben sein, daß \mathcal{E}_2 (vgl. Fig. 5) höchstens auf Null absinken kann. Man kann jedoch zeigen (vgl. eine demnächst erscheinende Notiz des Verfassers), daß die Feldstärke an der Kanalspitze den Wert $2 \mathcal{E}_0$ überschreiten kann.

im Feld aufgenommene Energie klein gegen die thermische Energie der Elektronen sein soll, ist nicht mehr erfüllt. In dem Übergangsgebiet

$$\frac{E \lambda}{2} \sim U_{\text{th}}^1), \quad \text{d. i.} \quad \frac{E}{p} \sim 500,$$

gibt es keine Beweglichkeitsformel und Meßwerte liegen leider nicht vor. Eine obere Grenze für die Vorwachsgeschwindigkeit, die für $E\lambda/2 > U_{\text{th}}$ gilt, läßt sich jedoch auf Grund folgender Betrachtung angeben:

Grenzfall: Das Elektron läuft nach jedem Stoß fast wieder in Feldrichtung, dann ist

$$e E \lambda = \kappa E_{\text{kin}}, \quad \text{wo} \quad E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} u^2$$

(λ freie Weglänge, κ relativer Energieverlust bei einem Stoß). Hieraus folgt:

$$u_{\text{max}} \simeq \sqrt{\frac{2 e E \lambda}{\kappa m}} = \frac{u_{\text{unel}}}{\sqrt{\kappa}},$$

wo $u_{\text{unel}} \simeq \sqrt{\frac{2 e E \lambda}{m}}$ die für unelastischen Stoß ($\kappa = 1$) geltende Formel ist.

Nun ist bei großen E/p -Werten κ sicher größer als $1,4 \cdot 10^{-2}$, wie es bei $E/p = 40$ gemessen wurde (I, S. 102). Mit $\kappa = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ergäbe sich $u_{\text{max}} = 4 \cdot 10^8$ cm/sec, mit einem κ von etwa 10^{-1} (willkürlich angenommen) kommt u_{max} immer noch über 10^8 cm/sec zu liegen. Es ergibt sich also, daß wir in hohen Feldern eine Abänderung der Beweglichkeitsgesetze zu erwarten haben, die zu erheblichen Elektronengeschwindigkeiten führt, wodurch das rasche Vorwachsen des anodenseitigen Kanals mit Hilfe mäßiger Feldverzerrungen (bis etwa $10 E_0$) erklärt werden kann.

b) *Die Steigerung der Entwicklungsgeschwindigkeit durch Photoelektronen.* Neben der Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit in starken Feldern wirkt in gleichem Sinne eine Erzeugung von Photoelektronen durch eine gasionisierende Strahlung vor der Kanalspitze, worauf wir bereits früher hingewiesen hatten¹⁾. Der experimentelle Nachweis dieser Strahlung durch

¹⁾ $mu = eE \frac{\lambda}{v}$ (Impuls, der aus dem Feld aufgenommen wird) vergleichbar

mit mv (Eigenimpuls) ergibt $E \frac{\lambda}{2} \sim U_{\text{th}}$.

¹⁾ E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. techn. Phys. 11, 435, 1935; ZS. f. Phys. 99, 635, 1936; sowie H. Raether, Phys. ZS. 15, 560, 1936.

den Verfasser (siehe S. 478, Anm. 1) stützt diese Annahme. Da die Reichweite dieser Strahlung vergleichbar und sogar größer als die „Reichweite“ des inhomogenen Feldes ist, so kann diese Erhöhung der Geschwindigkeit nach folgendem Schema möglich sein (vgl. Fig. 6).

Das Photoelektron läuft l cm, um die Kanalspitze K um L cm ($> l$) in der gleichen Zeit vorwärtszutragen¹⁾. Wir haben also eine L/l -fache Vorwachsgeschwindigkeit des Kanals gegenüber der Elektronengeschwindigkeit. Die Frage, ob dieser Prozeß von Bedeutung werden kann, hängt

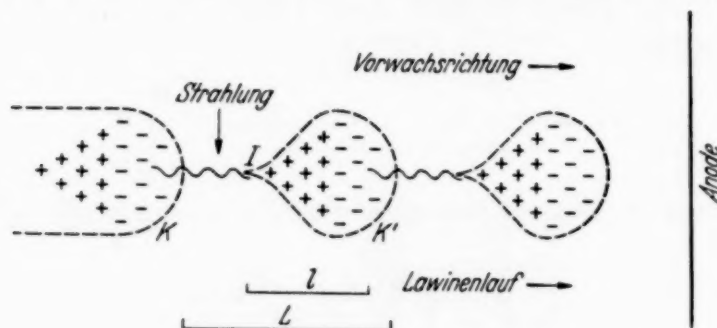


Fig. 6. Stark vergrößertes und schematisiertes Bild zur Veranschaulichung des beschleunigten Vorwachsens eines Kanals auf die Anode mit Hilfe einer gasionisierenden Strahlung. An der Stelle I wird durch eine aus K stammende gasionisierende Strahlung ein Photoelektron geschaffen. Dieses wird in dem Feld von K derart verstärkt, daß vor der Front dieser Elektronenlawine ein hohes Feld entsteht und damit die ursprüngliche Kanalspitze K nach K' verlegt.

von der Möglichkeit ab, ob ein Elektron in der Entfernung $(L - l)$ cm von der Kanalspitze genügend verstärkt wird, um ein gleich hohes Feld wie das ursprüngliche aufzubauen. Es läßt sich zeigen (vgl. S. 480, Anm. 1), daß bei größeren Feldern vor der Kanalspitze die Geschwindigkeitserhöhung durch Photoelektronen wirksam sein kann, da in diesem Falle das Feld in einem weiteren Abstand von der Kanalspitze noch einen genügend hohen Wert hat, um eine ausreichende Verstärkung des Photoelektrons zu bewirken.

Zusammenfassend können wir sagen, daß das rasche Vorwachsen des anodenseitigen Kanals mit Hilfe des Raumladungsfeldes vor der Kanalspitze zu erklären ist. In diesem Feld nimmt einerseits die Beweglichkeit der

¹⁾ Cravath und Loeb (Physics 6, 125, 1935) hatten damals einen ähnlichen Mechanismus vorgeschlagen, um die hohe Vorwachsgeschwindigkeit der Blitzvorentladungen zu deuten. Sie nahmen damals die Elektronen, die ständig in der Atmosphäre gebildet werden, als vor der Kanalspitze liegend an. Inzwischen ist auch L. B. Loeb (Rev. of Modern Physics 8, 267, 1936) zur Annahme einer Auslösung von Photoelektronen durch eine gasionisierende Strahlung übergegangen.

Elektronen zu, andererseits wird mit Hilfe von Photoelektronen nochmals eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Kanalentwicklung gegenüber der Elektronenbeweglichkeit erreicht.

3. Das Rückwachsen des kathodenseitigen Kanals.

Es ist die Ansicht vorherrschend, daß die von einer Lawine zurückgelassene positive Raumladung das Feld vor der Kathode aufsteilt, so daß die Nachfolgelawinen im allgemeinen günstigere Ionisierungsverhältnisse vorfinden, bis bei hinreichend erhöhtem Feld vor der Kathode die positiven Ionen die für die Selbständigkeit und Stromsteigerung notwendigen Nachlieferungselektronen erzeugen können. Da die Frage nach dem Vorhandensein der Nachfolgelawinen schon von Anfang an Schwierigkeiten für die Erklärung des Stoßdurchschlags bereitete, schrieb man bereits den von der ersten Lawine erzeugten Ionen die Möglichkeit zu, durch ihre positive Raumladung eine zur Stoßionisierung positiver Ionen ausreichende Feldstärke zu erzeugen bzw. das Feld vor der Kathode derart aufzusteilen, daß die in ihm beschleunigten positiven Ionen beim Aufprall auf die Kathode Elektronen auslösen können¹⁾.

Die Versuche ergeben:

1. Von der Kathode ausgehende Nachfolgelawinen treten *nicht* auf.

Die Beobachtung bei normalem Expansionsverhältnis der Nebelkammer, bei dem also auch noch wenig entwickelte Elektronenlawinen zu bemerken wären, zeigt während der Entwicklung des anodenseitigen Kanals bis kurz vor dem Zurückschießen des kathodenseitigen Kanals zur Kathode keine Andeutung von neuen von der Kathode kommenden Lawinen. Dieses Ergebnis ist deswegen besonders einwandfrei, weil trotz der starken Nebelbildung um den Kopf der Lawine der Lawinenfuß seine normale, schlanke Form (vgl. Fig. 1) beibehält, so daß die Ereignisse in diesem Fuß und um ihn herum der Beobachtung nicht entgehen.

Dieses Ergebnis wurde dadurch nochmals geprüft, daß die primäre Lawine nicht an der Kathode, sondern in der Mitte der Entladungsstrecke durch die gasionisierende Strahlung eines neben der Entladungsstrecke

¹⁾ Auf einen solchen Vorgang glaubt R. Strigel (Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken XV, 3, S. 1, 1936, Elektrische Stoßfestigkeit, S. 33, Berlin 1939) aus dem Aussehen unserer Vorentladungskanäle zu schließen. Ich kann mich dieser Erklärung nicht anschließen, da die von Strigel angenommenen Eigenschaften unserer Kanäle (4 bis 5 mm langer, keilförmiger Lawinenteil, dann ein Entladungsschlauch konstanten Querschnittes) von uns nicht beobachtet wurden.

befindlichen Funkens ausgelöst wurde¹⁾). Auch in diesem Falle wurden in dem Raum zwischen Kathode und dem Beginn der nach der Anode laufenden Lawinen keine weiteren Lawinen beobachtet. Es ging vielmehr die Entwicklung der Lawine nach der Anode zu, wie oben beschrieben, vor sich (Verbreiterung des Kopfes, anodenseitiger Kanal), bis bei genügender Spannungssteigerung unvermittelt der durchgehende Kanal auftrat, so wie es den oben mitgeteilten Beobachtungen entspricht. Die Verbindung Lawinenkopf—Kathode wird also allein vom Lawinenkopf her bewerkstelligt und Nachfolgelawinen, durch Photoelektronen der Kathode gezündet, treten nicht auf.

Von der Kathode entgegenkommende Elektronenlawinen können schon aus dem Grunde keine Rolle spielen, da bei großen Abständen die Laufzeit der Nachfolgelawinen bis in die Gegend des ursprünglichen Lawinenkopfes viel zu lang ist im Vergleich zur Ausbildungszeit des kathodenseitigen Kanals.

2. Die positiven Ionen sind nicht die Ursache für das Zurückwachsen der Kanäle.

Nachdem hiermit gezeigt wurde, daß die Kathode nichts dazu beiträgt, die stromführende Brücke zwischen Kathode und Lawinenkopf zu schlagen, entsteht die Frage, welche Prozesse das Zurückwachsen des Kanals mit der beobachteten hohen Mindestgeschwindigkeit von ~ 1 bis $2 \cdot 10^8$ cm/sec bewirken.

Wir werden hierfür die positiven Ionen verantwortlich zu machen suchen und überlegen, ob sie die hohe Rückwachsgeschwindigkeit erklären können. In Feldern von $E/p \sim 40$ beträgt die Geschwindigkeit der Luftionen etwa $5 \cdot 10^5$ cm/sec. Da der relative Energieverlust der Ionen $\Delta E/E$ beim Stoß mit gleich schweren Molekülen größenordnungsmäßig 1 ist, so ist selbst bei sehr hohen Feldstärken keine Änderung der Bewegungsgesetze für Ionen zu erwarten. (Die obere Grenze ist $u_i \simeq \sqrt{\frac{e E \lambda_i}{m_i}}$). Um die beobachteten Rückwachsgeschwindigkeiten zu erklären, brauchen wir also Felder von $10^5 \text{ } \mathfrak{E}_0$, d. h. Felder von 10^9 Volt/cm, was wir ausschließen können. Derartige Felder können wir weder im Raum zwischen Kathode und Lawinenkopf noch an der Spitze des kathodenseitigen Kanals annehmen.

¹⁾ Versuche, mit Röntgenstrahlen primäre Elektronen inmitten der Gasstrecke zu erzeugen, schlugen fehl, da die ausgelösten Elektronen infolge ihrer hohen Geschwindigkeit die ganze Entladungsstrecke durchquerten und nicht in einem definierten Abstand von der Kathode ionisierten.

Da die positiven Ionen zu langsam laufen, sind sie für das Zurückwachsen des kathodenseitigen Kanals nicht zu gebrauchen.

3. Das rasche Rückwachsen des Kanals wird mit Hilfe einer kurzwelligen, das Gas ionisierenden Strahlung bewirkt.

Da die positiven Ionen zu langsam sind, um den Entladungsschlauch nach der Kathode hin zu verlängern und weitere Elektronenlawinen von der Kathode her dem Kanal nicht entgegenkommen, müssen wir einen anderen, schneller wirkenden Ionisationsprozeß suchen. Dieser bietet sich in der kurzwelligen, gasionisierenden Strahlung, die von einem Funkenkanal auch im Vorentladungsstadium emittiert wird (vgl. S. 478, Anm. 1).

Wie oben beschrieben, geht der kathodenseitige Kanal aus dem Lawinenkopf hervor, wenn der anodenseitige die Gegend der Anode erreicht

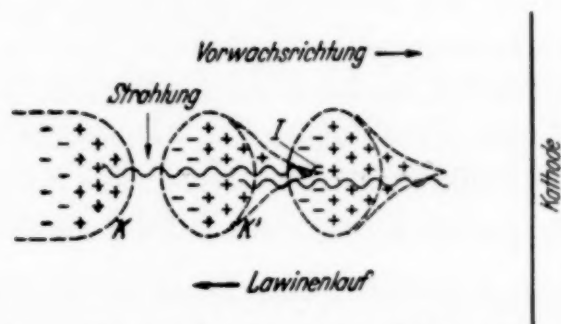


Fig. 7. Stark vergrößertes und schematisiertes Bild zur Veranschaulichung des Rückwachsens eines Kanals auf die Kathode mit Hilfe einer gasionisierenden Strahlung. Vor der ursprünglichen Kanalspitze K wird durch Strahlung an der Stelle I ein Photoelektron ausgelöst. Dieses läßt bei seinem Lauf auf K eine starke positive Raumladung hinter sich, womit eine neue Kanalspitze K' entstanden ist. Vor dieser wiederholt sich der eben beschriebene Prozeß. Es wächst also mit einer Geschwindigkeit größer als Elektronengeschwindigkeit und entgegen der Elektronenaufrichtung der Kanal zur Kathode.

hat. Es ragt also nach Ausbildung des anodenseitigen Kanals ein Trägerschlauch in die Entladungsstrecke, an dessen der Kathode zugewandtem Ende das Feld sehr erheblich ist. Hierfür spricht die Beobachtung, daß die Kathodenkanäle stärker verästelt sind als die Anodenkanäle. Wir nehmen nun an, daß von der Kanalentladung eine gasionisierende Strahlung ausgestrahlt wird, die in der Umgebung Elektronen erzeugt. Diese in nächster Nähe der Kanalspitze erzeugten Photoelektronen fallen mit hoher Stoßionisierungsausbeute und hoher Geschwindigkeit (s. S. 480 u. f.) in die Kanalspitze hinein. Auf diese Weise wird die positive Raumladung an die Kathode getragen (vgl. Fig. 7). Vermutlich ist in dem Fall des Rückwachsens die Geschwindigkeit deswegen höher, weil hier das hohe Raum-

ladefeld sogleich vorhanden ist und nicht erst aufgebaut werden braucht, wie beim Übergang der Elektronenlawine in den anodenseitigen Kanal.

Kurz vor Erreichen der Kathode, auf den letzten Millimetern, tritt eine besonders starke Ionisierung auf, da der bläulich leuchtende Kanal bei Beobachtung im Dunkeln mit einem dünnen, weiß leuchtenden Faden auf der Kathode endet (vgl. S. 473). Im Nebelspurbild ist ebenfalls eine Andeutung hiervon zu beobachten. Es ist gut möglich, daß in diesen Weglängen vor der Kathode die Feldstärke hinreicht, daß die positiven Ionen eine erhebliche Elektronenzahl aus der Kathode schlagen können.

4. Die Vorgänge im „Vorentladungskanal“.

Hat der kathodenseitige Kanal die Kathode erreicht, so verbindet ein schmaler Ionenschlauch, mit Elektronen gefüllt, die Elektroden. Während es in der früheren Auffassung immer eine Schwierigkeit war, sich den Verlauf der Entladung vorzustellen, nachdem an der Kathode die Feldaufsteilung mit Ionenstoßionisierung stattgefunden hat, insbesondere sich nun ein Bild der Entstehung eines Funkenkanals zu machen (eine Frage, die immer offen blieb), liegt hier die weitere Entwicklung auf der Hand.

Wir wollen einige wesentliche Züge dieser Entwicklung herausgreifen: Neben den noch im Ionenschlauch vorhandenen und durch weitere Photoionisation in ihm erzeugten Elektronen wird als eine ergiebige Elektronenquelle die Kathode hinzukommen (vgl. den vorigen Abschnitt) und weitere Elektronen in den Schlauch nachliefern. Damit, daß nun die Elektronennachlieferung am Kanalende auf einem engbegrenzten Fleck der Kathode stattfindet und im übrigen Teil des Kanals durch Strahlung bevorzugt in nächster Nähe des Kanals, ist noch nicht die Tatsache verstanden, daß sich die Entladung in einem dünnen Kanal konzentriert. Denn es ist ja zu erklären, warum diese Elektronen laut Aussage der Kathodenstrahloszillogramme von Rogowski und Mitarbeitern innerhalb einiger 10^{-8} sec den schwach leuchtenden Kanal bei absinkender Spannung in einen hellen, stromstarken Funkenkanal umbilden. Hierzu ist es unbedingt notwendig, den bereits vorgebildeten Ionenschlauch für die Weiterentwicklung in Betracht zu ziehen.

Der kathodennahe Teil des Schlauches, der nach dem eben Gesagten Elektronen in den Schlauch liefert, spielt also ähnlich wie in einer Glimm- bzw. Bogenentladung die Rolle des Kathodenfalles, der Ionenschlauch selbst die einer positiven Säule. Es liegt nahe, die Vorstellungen über die positive

Säule¹⁾ auf unseren Ionenschlauch zu übertragen, womit folgende wichtige Eigenschaften des Funkenkanals verständlich werden:

- a) ein rascher Ladungstransport durch den Schlauch, damit verbunden
- b) eine hohe Stoßionisierungsausbeute mit fallender Charakteristik der Schlauchentladung,

und zwar auf folgende Weise:

Da wir sehr kurze Zeiten betrachten (einige 10^{-8} sec), können wir die positiven Ionen als stillstehend betrachten und ihre seitliche Diffusion vernachlässigen. Die Elektronen dagegen werden rasch seitlich aus dem Ionenschlauch diffundieren, aber nicht weit kommen, da sie von dem radialen Feld der positiven Raumladung zurückgehalten werden. Diese Randelektronen bilden für die kurze Zeit das Gegenstück für die negativ geladene Glaswand der Glimmsäule. Dieses radiale Feld ist nun für die weitere Betrachtung von Bedeutung:

a) *Für die Geschwindigkeit.* Für die Elektronenbeweglichkeit wirkt sich ein radiales Querfeld ähnlich aus wie ein starkes Längsfeld. Betrachten wir ein in Feldrichtung fortschreitendes Elektron mit der Geschwindigkeit $u_{el} \sim \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{e E \lambda}{m}}$, so wird durch die Überlagerung eines radialen Querfeldes die Streuverteilung der Elektronen nach dem Zusammenstoß mit den Gasmolekülen nicht mehr gleichmäßig sein, wie bei



Fig. 8. Veränderung der Elektronenbewegung während einer freien Weglänge λ , wenn dem Längsfeld E_L ein starkes radiales Feld E_r überlagert wird.

obiger Formel vorausgesetzt ist, wenn die in dem Querfeld aufgenommene Energie vergleichbar wird mit der im Längsfeld aufgenommenen. Elektronen, die in der Kanalachse laufen, werden beim Diffundieren aus der

¹⁾ Vgl. Engel-Steenbeck, Elektrische Gasentladungen II, S. 80, 1934; M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken 15, 32, 1936; G. Mierdel u. M. Steenbeck, ZS. f. Phys. 106, 311, 1937.

Achse wieder zu ihr zurückgebogen, laufen also einen größeren Teil ihrer Weglänge im Längsfeld als ohne Querfeld (s. Fig. 8). Sie nehmen also mehr Energie auf und erhalten eine größere Fortschreitgeschwindigkeit in Feldrichtung. Diese wird im Grenzfall, ebenso wie im starken Längsfeld, gegen

$$u_{\max} \sim \frac{u_{\text{unel}}}{\sqrt{\kappa}} \text{ streben, also } 10^8 \text{ cm/sec erreichen können.}$$

Elektronen, die aus dem Bereich der Kanalachse geraten sind, werden rasch zurückkehren, falls sie zur Achse hin gestreut werden, oder werden für einen schnellen Weitertransport der Ladung sorgen, falls sie von der Kanalachse weg gestreut werden, da dann wie oben eine größere Komponente ihrer freien Weglänge in Längsfeldrichtung zu liegen kommt. Es braucht also der Ladungstransport nicht von einem Elektronenindividuum durchgeführt werden, sondern immer nur von einem gerade rasch laufenden Elektron, welches von der Achse weggestreut wird und dabei die Ladung weitergibt.

b) Mit der Aufnahme größerer Energie pro Weglänge steigt die Ionisierungsausbeute. Hand in Hand geht eine Erhöhung des Querfeldes, wozu wiederum eine Vergrößerung der Weglängenkomponeute in Längsfeldrichtung und weitere Zunahme der Energieaufnahme des Elektrons gehört. Der Strom steigt rasch an. Sinkt die Spannungsquelle ab, so wird das Längsfeld im Vergleich zum bestehenbleibenden Querfeld kleiner und die Streuerverteilung der Elektronen nach dem Stoß wird noch weiter in dem eben beschriebenen Sinne beeinflußt. Desgleichen wird die Verweilzeit des Elektrons innerhalb des Kanals vergrößert, d. h. seine Stoßionisierungsausbeute kann bei absinkendem Längsfeld steigen¹⁾ (fallende Charakteristik des Funkenkanals).

Es ist hiernach zu verstehen, daß während des Anschlusses des kathodenseitigen Kanals die im Ionenschlauch verbliebenen Elektronen zusammen mit den an der Kathode erzeugten Elektronen nur wenige Millimeter zu laufen brauchen, um bereits eine derartige Stromsteigerung zu bewirken, daß die Spannung an der Funkenstrecke innerhalb 10^{-8} bis 10^{-9} sec zusammenbricht. Damit in Einklang ist übrigens die Beobachtung, daß der Spannungsabfall erst dann stattfindet, wenn der durchgehende „Vorentladungskanal“ entwickelt ist. Treten mehrere Lawinen und damit mehrere Vorentladungskanäle gleichzeitig auf, so wird in demjenigen, in welchem die Ionisierungsbedingungen besonders günstig sind, der „Funke“

¹⁾ Vgl. hierzu M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken 15, 32, 1936.

entstehen und den anderen die Spannung wegnehmen und ihre Weiterentwicklung unterbinden. Mit dieser Vorstellung der Raumladung gelingt es, das Zusammenhalten der Entladung in einem dünnen Kanal verständlich zu machen und zugleich deren Eigenschaften qualitativ zu verstehen¹⁾.

Abschließend glaube ich sagen zu können, daß dieses auf Grund von Nebelkammerbeobachtungen zusammengestellte Bild vom Aufbau eines Funkenkanals aus einer Elektronenlawine gegenüber den bestehenden Vorstellungen merkliche Vereinfachungen enthält und zugleich die gesamte Funkenentwicklung umfaßt.

Für die Bereitstellung der Institutsmittel danke ich Herrn Prof. H. Kulenkampff und der Firma Carl Zeiss für das Leihen einer Bogenlampe.

Jena, Physikalisches Institut, Februar 1939.

¹⁾ R. Seeliger u. K. Bock (ZS. f. Phys. **110**, 717, 1938) haben mit Recht auf die Schwierigkeit hingewiesen, die sich bei der Erklärung des Aufbaues eines solchen homogenen, longitudinalen Säulenfeldes in langen Entladungsröhren bei kleinen Drucken ergibt, das für den Zündvorgang notwendig ist. In unserem Falle (ebenes Feld, hoher Druck) ist das homogene Feld vorgegeben und der Aufbau des radialen Feldes das Problem. Wie sich dieses aus der Elektronenlawine entwickelt, ist aber durch vorliegende Arbeit gezeigt worden.

Über die spektralen Empfindlichkeitsverteilungen von Selensperrschichtzellen.

Von P. Görlich in Dresden.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1939.)

Es wird versucht, Aufklärung über die Beeinflussung der spektralen Verteilungen von Selensperrschichtzellen zu gewinnen. Durch Änderung der optischen Absorption des emittierenden Halbleiters und durch Änderung der Störstellenkonzentration kann eine Beeinflussung nachgewiesen werden.

1. Einleitung. Bei einer Sperrschichtvorderwandzelle sollte die spektrale Empfindlichkeitsverteilung abhängig sein a) von der Dicke und vom Material der Deck- oder Sperrelektrode, b) von der Beschaffenheit der Sperrschicht und c) von der Beschaffenheit des Halbleiters.

Auf Grund der Untersuchungen von Bergmann, Bulian und Barnard¹⁾ kann man sagen, daß die spektrale Verteilung weitgehendst unabhängig vom Material der Deckelektrode ist und daß bei zunehmender Schichtdicke der Deckelektrode nur geringe Veränderungen der spektralen Verteilung auftreten²⁾. Wie in der Literatur verschiedentlich angegeben ist³⁾, soll die Sperrschicht deshalb einen Einfluß auf die spektrale Verteilung haben, weil die Elektronen in das leere Energieband des Sperrschichtdielektrikums gebracht werden müssen. Jedoch sind nur wenige Angaben über experimentelle Ergebnisse von Untersuchungen über die Veränderung der spektralen Verteilung durch die Sperrschicht und den Halbleiter in der Literatur bekanntgeworden.

Puzeiko⁴⁾ konnte kürzlich zeigen, daß bei Selenphotoelementen, also Zellen des Vorderwandtyps, die spektralen Verteilungen vor allem durch die Beschaffenheit des Halbleiters bestimmt werden. Im Gegensatz zu Barnard (l. c.) findet Puzeiko eine Verschiebung des Maximums nach kurzen Wellen, wenn dem Selen Schwefel oder α -Naphthylamin zugesetzt wird. Beimengungen von Tellur bewirken eine starke Rotverschiebung⁵⁾.

¹⁾ L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 286, 1931; W. Bulian, ebenda **34**, 745, 1933; G. P. Barnard, Proc. Phys. Soc. **47**, 477, 1935; vgl. auch Zus. Darstellung B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung, I. Teil, 1936. — ²⁾ Vgl. hierzu W. Behrendt, Phys. ZS. **37**, 886, 1936. — ³⁾ Vgl. W. Ch. van Geel, Physica **1**, 531, 1937. — ⁴⁾ E. Puzeiko, ZS. f. techn. Phys. (russ.) **8**, 645, 1938. — ⁵⁾ Die Kurven sind, soweit wir feststellen konnten, nicht auf Einheiten einfallender Energie bezogen.

Weiter führt Puzeiko Versuche an, die es nahelegen, der Beschaffenheit der Sperrschicht keinen Einfluß auf die spektrale Verteilung zuzuschreiben. Künstlich erzeugte Sperrschichten aus Isolierstoffen (CaF_2 , Bakelit) veränderten die spektrale Verteilung nicht.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ haben wir gezeigt, daß beim kathodischen Aufstäuben der Deckelektrode die Art des Füllgases einen Einfluß auf die Gesamtempfindlichkeit der Senelemente hat. Wir sagten damals aus, daß die Sperrschicht möglicherweise durch Gasadsorption an der Selenoberfläche zustande kommt. Puzeiko zeigte, daß eine Änderung der spektralen Verteilung durch Änderung der Gasfüllung bei der Kathodenzerstäubung nicht zu erreichen ist, daß also, in Übereinstimmung mit uns, nur ein Einfluß auf die Gesamtempfindlichkeit vorhanden ist. Es scheint daher nach den Ergebnissen Puzeikos die Beschaffenheit der Sperrschicht für das spektrale Verhalten der Photoelemente nicht ausschlaggebend zu sein, sondern allein die Beschaffenheit des Halbleiters.

In Übereinstimmung mit Puzeikos Ergebnissen steht auch der Befund von Lange²⁾, daß das Maximum in der spektralen Verteilung von Selenphotoelementen bei tiefen Temperaturen schwach verschoben wird. Nach Gudden ließe sich diese Verschiebung durch eine Temperaturabhängigkeit der optischen Absorption erklären, so daß sich ebenfalls eine Abhängigkeit der spektralen Verteilung von der Beschaffenheit des Halbleiters ergäbe.

Es liegt nahe, diese Befunde an den von uns auf andere Weise hergestellten Zellen nachzuprüfen³⁾. Zuvor erscheint es jedoch zweckmäßig, die in der Literatur bekanntgewordenen spektralen Verteilungen üblicher Selenphotoelemente einer näheren Betrachtung zu unterziehen und festzustellen, wie weit diese spektralen Verteilungen untereinander übereinstimmen, und ferner zu prüfen, wie weit sie reproduzierbar sind.

Die ältesten Untersuchungen über die Empfindlichkeit von Selenphotoelementen in Abhängigkeit von der Frequenz des einfallenden Lichtes liegen wohl von Uljanin⁴⁾ vor. Er mißt die größte Empfindlichkeit im orangen Teil des Spektrums und stellt fest, daß die Empfindlichkeit nach dem Ultraviolett hin langsamer, nach dem Ultrarot dagegen schneller abnimmt. Teichmann⁵⁾ findet das Ausbeutemaximum einer Bergmannschen Selenvorderwandzelle bei etwa 590 m μ . Liandrat⁶⁾ gibt die spektrale

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. **16**, 268, 1935. — ²⁾ B. Lange, l. c., S. 74. — ³⁾ Vgl. P. Görlich, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **20**, 1939. — ⁴⁾ W. von Uljanin, Ann. d. Phys. **34**, 242, 1888. — ⁵⁾ H. Teichmann, ebenda (5) **13**, 649, 1932. — ⁶⁾ G. Liandrat, Thésés (Université de Paris) 1935.

Verteilung eines Selenphotoelementes an, welches bei 200°C formiert ist und kathodisch aufgestäubtes Ag als Deckelektrode besitzt. Das Element zeigte ein Maximum bei $570\text{ m}\mu$. Ein zweites, wenig ausgeprägtes ist bei ungefähr $390\text{ m}\mu$ beobachtet worden. Eine Anzahl von Selinelementen verschiedener Fabrikate untersuchte Knoll¹⁾. Über die Herstellung der von ihm untersuchten Zellen wird nichts gesagt. Die Maxima dieser Zellen lagen zwischen 560 und $590\text{ m}\mu$. Bei einigen Zellen zeigte sich wieder die Andeutung eines zweiten Maximums, allerdings bei $\sim 470\text{ m}\mu$. Nach den Messungen, die Lange²⁾ an größeren Stückzahlen angestellt hat, streuen die Maxima zwischen 550 und $600\text{ m}\mu$. Zweite und dritte Maxima sind von ihm nicht gefunden worden. Die Untersuchung einer weiteren Anzahl Zellen deutschen, englischen und amerikanischen Ursprungs ergab ein ähnliches Bild³⁾, ein Maximum zwischen 560 und $590\text{ m}\mu$ und bei einigen Zellen wieder ein zweites Maximum bei $490\text{ m}\mu$. Nur eine Zelle zeigte ein Maximum bei $540\text{ m}\mu$. Wir nehmen auf Grund unserer Untersuchungen an, daß es sich hierbei um ein Photoelement handelt, welches nicht Selen, sondern eine lichtempfindliche Selenverbindung als Halbleiter besitzt. Allen Kurven ist gemeinsam, daß nach dem UV hin ein langsamer, hingegen nach den langen Wellen bis $680\text{--}700\text{ m}\mu$ ein sehr rascher Abfall vorhanden ist. Von etwa $680\text{--}700\text{ m}\mu$ an verläuft die Kurve wiederum flacher. Die Streuung der Maxima dürfte auf ungleiche Formiertemperaturen und -zeiten⁴⁾, nach unserer Ansicht jedoch ganz besonders auf Störstellen unbekannter Art und verschiedener Konzentration zurückzuführen sein. Der Nachweis dieser Störstellen wird jedoch schwierig sein, wenn man berücksichtigt, daß sich eine Störstelle auf etwa 10^7 Gitteratome der Grundsubstanz noch lichtelektrisch bemerkbar machen kann.

2. Spektrale Verteilungen von Selenphotoelementen eigener Herstellung.

Die von uns hergestellten Zellen zeigen ebenfalls den skizzierten Verlauf. In den Fig. 1 und 2 sind unsere Ergebnisse wiedergegeben⁵⁾. Fig. 1 zeigt die spektralen Verteilungen von Zellen, die als Deckelektroden Pt besitzen. Die Kurven in Fig. 2 sind Beispiele für Zellen mit Au-Deckelektroden. Die Streuung der Maxima ist sehr gering. Wir haben streng auf gleiche Versuchsbedingungen geachtet. Nur die Dicke der Deckelektroden ist verschieden. Dadurch ändert sich die Empfindlichkeit für die verschiedenen Wellenlängen im gleichen Verhältnis, so daß keine spektralen Verschiebungen,

¹⁾ O. Knoll, Licht 7, 167, 1935. — ²⁾ B. Lange, l. c., S. 79. —

³⁾ Trans. Ill. Eng. Soc. 32, 383, 1937. — ⁴⁾ E. Puzeiko, l. c. — ⁵⁾ Die in den Fig. 1 bis 6 gezeigten Kurven sind als charakteristisch aus einer größeren Zahl von Kurven herausgegriffen.

sondern nur Änderungen der Gesamtempfindlichkeit auftreten. Die Maxima der mit Au und Pt bestäubten Zellen liegen an gleicher Stelle. Die Kurven

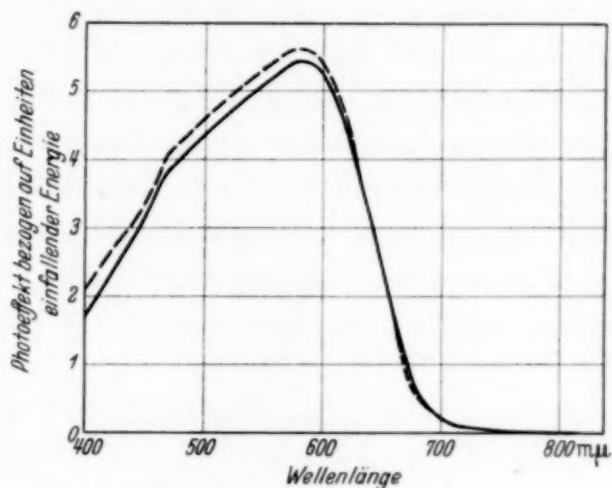


Fig. 1. Spektrale Verteilungen von Selenphotoelementen (Deckelektrode Pt).

zeigen jedoch deutlich, daß die mit Au bestäubten Zellen stärker rottempfindlich sind (vgl. Abschnitt 4).

Wir konnten früher zeigen, daß an der Bildung der Sperrschicht Selenoxyde niedriger Oxydationsstufen beteiligt sein können¹⁾. Um die Bildung

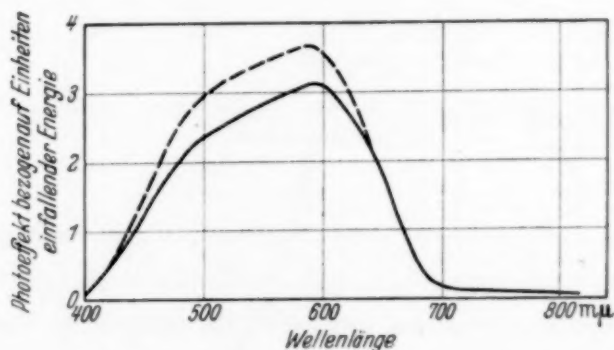


Fig. 2. Spektrale Verteilung von Selenphotoelementen (Deckelektrode Au).

von Oxyden zu verhindern, wurde die Formierung in Stickstoff vorgenommen. Hierdurch ergeben sich im Vergleich zu Zellen, die in Luft formiert waren, Empfindlichkeitssteigerungen bis zu 6,5%. Man könnte erwarten, daß auch die spektralen Verteilungen von Zellen, die in Stickstoff formiert sind, Unterschiede gegenüber den spektralen Verteilungen in Luft

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. Phys. **106**, 373, 1937.

formierter Zellen aufweisen. Wie die Fig. 3 zeigt, liegen die Maxima an gleicher Stelle unabhängig davon, ob die Formierung in Stickstoff oder

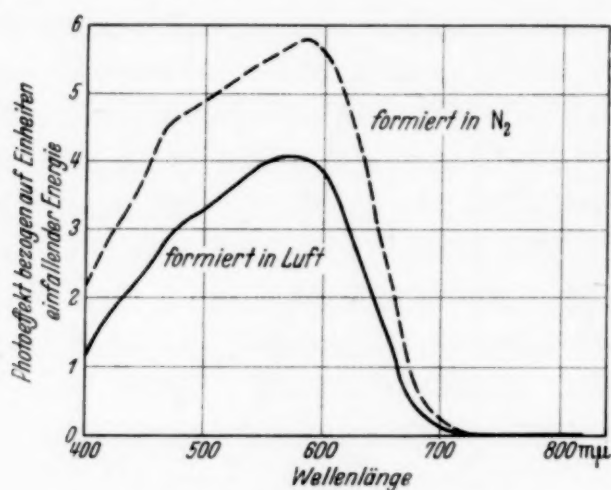


Fig. 3. Spektrale Verteilungen in Luft und in N_2 formierter Selenphotoelemente.

in Luft ausgeführt worden ist. Wir befinden uns hier in Übereinstimmung mit anderen Autoren¹⁾.

3. *Spektrale Verteilung von Cadmiumselenid-Zellen.* In einer weiteren Veröffentlichung²⁾ haben wir Versuche mit aufgedampftem Cadmium mitgeteilt. Es zeigte sich, daß der größte Photoeffekt erst auftritt, wenn die

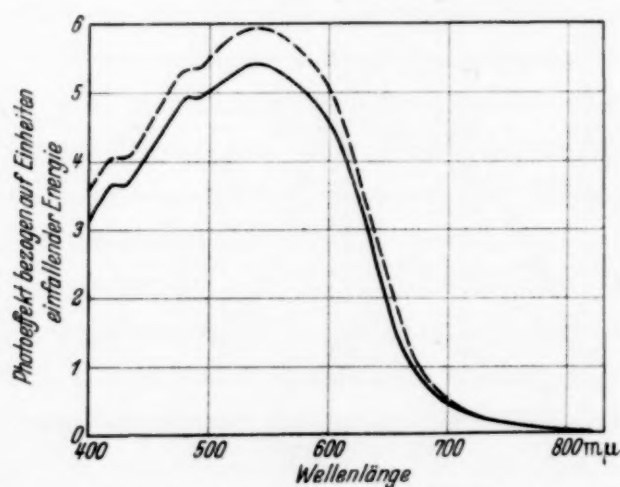


Fig. 4. Spektrale Verteilungen von Cadmiumselenid-Zellen.

auf das Selen aufgedampfte Cd-Schicht nicht mehr merklich lichtdurchlässig ist³⁾. Wir nahmen an, daß sich Cadmiumselenid mit Störzentren bildet,

¹⁾ E. Puzeiko, l. c. — ²⁾ P. Görlich u. W. Lang, ZS. f. phys. Chem. (B) 41, 23, 1938. — ³⁾ Sämtliche in den Fußnoten ¹⁾ S. 493 und ²⁾ S. 494 mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich auf Zellen mit einem wirksamen Durchmesser von 27 mm.

welches lichtempfindlich ist. Die spektrale Verteilung der CdSe-Zellen unterscheidet sich wesentlich von der der üblichen Selenzellen. In Fig. 4 sind einige an CdSe-Zellen erhaltene Verteilungen wiedergegeben. Neben dem Maximum bei 540 m μ findet sich ein zweites, weniger ausgeprägtes Maximum bei 480 m μ und ein drittes bei 420 m μ . Im Vergleich zu den üblichen, mit Pt bestäubten Selenphotoelementen ist die größere Rotempfindlichkeit auffällig. Wir haben also durch Aufdampfen von Cadmium eine Verschiebung des Maximums um etwa 40 m μ nach kürzeren Wellenlängen erreicht. Darin sehen wir eine Bestätigung unserer Annahme, daß es sich um einen Sperrschichteffekt am Cadmiumselenid handelt.

4. *Spektrale Verteilungen von Selenschichten mit Cd-Störstellen.* Bringt man nur geringe Mengen von Cadmium auf die Selenoberfläche, so kann

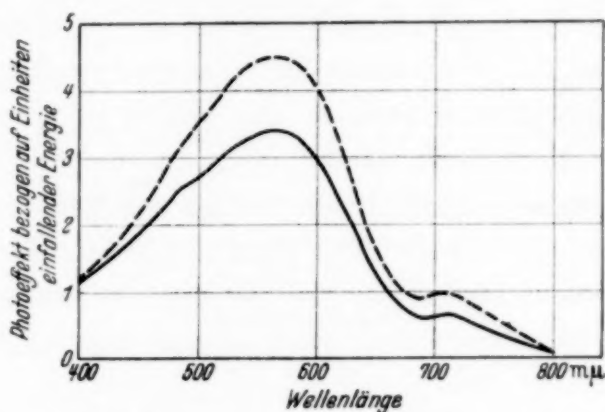


Fig. 5. Spektrale Verteilungen von Se-Elementen mit Cd-Störstellen (Deckelektrode Pt).

durch geeignete Formierprozesse¹⁾ erreicht werden, daß sich die Cd-Atome als Störstellen im Selen verteilen. Zur Ableitung der Elektronen wird ein geeignetes Metall (Au oder Pt) wie bei normalen Elementen kathodisch aufgestäubt. Wir konnten zeigen, daß durch die Einlagerung von Cd-Störstellen in das Selen eine Steigerung der Gesamtempfindlichkeit gegenüber den üblichen Selenphotoelementen erreicht wird. Man kann erwarten, daß Zellen mit Cd-Störstellen auch eine andere spektrale Verteilung aufweisen. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in den Fig. 5 und 6 zusammengestellt. In der Fig. 5 handelt es sich um die spektralen Verteilungen von Zellen mit Cd-Störstellen und kathodisch aufgestäubtem Pt, während die Fig. 6 die spektralen Verteilungen von Zellen mit kathodisch auf-

¹⁾ P. Görlich u. W. Lang, ZS. f. phys. Chem. (B) **41**, 23, 1938.

gestäubtem Au wiedergibt. Die maximale Empfindlichkeit liegt ebenso wie bei den üblichen Selenphotoelementen bei 575 bis 580 m μ . Neu ist jedoch ein zweites langwelligeres Maximum bei 710 m μ . Die spektrale Lage dieses zweiten Maximums war bis auf ± 2 m μ stets die gleiche. Sie ist praktisch innerhalb der Meßgenauigkeit konstant und, wie die Versuche ergeben haben, auch unabhängig davon, ob Pt oder Au als Deckelektrode kathodisch aufgestäubt worden ist. Wir vermuten, daß das Maximum bei 710 m μ den zusätzlichen Cd-Störstellen zuzuschreiben ist und daß die Höhe des Maximums von der Verteilung und der Anzahl der Störstellen abhängt.

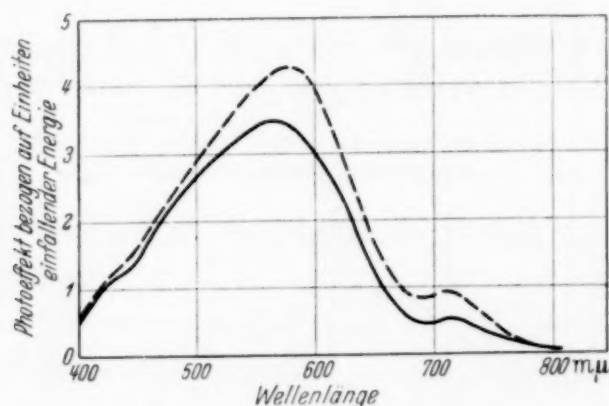


Fig. 6. Spektrale Verteilungen von Se-Elementen mit Cd-Störstellen (Deckelektrode Au).

Zellen mit Sn-Störstellen geben neben dem Maximum bei 580 m μ ebenfalls ein zweites, langwelligeres Maximum. Dieses liegt jedoch bei 715 m μ . Untersuchungen an Selenzellen mit Störstellen anderer Art sind noch im Gange. Vermutlich läßt sich auf diese Weise Aufklärung über die Frage erhalten, welchen Einfluß die Störstellen auf die Leitung der ausgelösten Elektronen und auf den Emissionsmechanismus selbst haben.

Es ist wahrscheinlich, daß auch die Rotempfindlichkeit der mit Au bestäubten Zellen (vgl. Fig. 2) von Störstellen durch das Deckelektrodenmaterial herrührt. Die Zahl der Störstellen wird im allgemeinen bei diesen Zellen entsprechend ihrem Herstellungsverfahren nicht so groß sein, daß ein ausgeprägtes Maximum beobachtbar ist¹⁾.

¹⁾ E. Fenner, B. Gudden u. H. Schweickert (Sitzungsber. d. Phys.-med. Soz. Erlangen **71**, 131, 1939) glauben aus ihren Versuchen schließen zu können, daß die Sperrschicht eindeutig durch die Reaktion des Elektrodenmetalls mit dem Selen gebildet wird.

5. *Diskussion der Ergebnisse.* Nach dem Wilsonschen Modell¹⁾ existieren für Eigenhalbleiter bestimmte Energieniveaus, die sich symbolisch durch Banden darstellen lassen. Bei reinen Kristallen liegt zwischen dem oberen und dem unteren Energieniveau, und zwar in der Mitte der verbotenen Zone, das kritische Niveau E_0 der Fermi-Verteilung. Bei gestörten, nichtmetallischen Gittern befinden sich zwischen den Niveaus weitere durch Störstellen hervorgerufene, diskrete Energiestufen²⁾. Das Eindringen von Verunreinigungen in das Kristallgitter hat bekanntlich eine Senkung des oberen Niveaus zur Folge.

Nordheim³⁾ konnte nun zeigen, daß eine hochohmige Schicht wie eine Potentialschwelle wirken kann und daß beim Angrenzen von zwei Halbleitern verschiedener Störstellenkonzentration durch die Differenz der oberen Niveaus ein Potentialberg entsteht. Der zwischen dem gestörten und dem ungestörten Halbleiter entstehende Potentialberg muß, wie Teichmann⁴⁾ zeigte, von den Photoelektronen überwunden werden. Der Potentialberg wird bei örtlich zunehmender Konzentration der Störstellen im gestörten Halbleiter einen langsamen Anstieg aufweisen. Eine Aufladung findet soweit statt, daß der durch den wellenmechanischen Tunnel-effekt bedingte Rückstrom kompensiert wird. Die Senkung des oberen Niveaus kann man auch durch Belichtung eines Halbleiters erreichen, wenn man annimmt, daß die photoelektrisch erregten Atome wie Störstellen wirken.

In dieses Bild läßt sich der Cu_2O -Sperrschichtphotoeffekt einreihen, denn zwischen dem reinen Teil des Cu_2O und dem mit CuO gestörten Cu_2O kann sich eine Potentialschwelle ausbilden. Nach der Schottkyschen Halbleitertheorie der Sperrschicht⁵⁾ kann man wohl annehmen, daß das reine Cu_2O die chemisch vom Halbleiterinneren abweichende Sperrschicht mit dem notwendigen hohen spezifischen Eigenwiderstand darstellt. Bei den üblichen Selenphotoelementen kann die Potentialschwelle durch eine hochohmige Schicht gebildet werden, wie z. B. die von uns vermutete Gasadsorptionsschicht.

¹⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931. — ²⁾ Vgl. auch R. Peierls, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* **11**, 319, 1932; B. Gudden u. W. Schottky, *ZS. f. techn. Phys.* **16**, 323, 1935; F. Hund, *ebenda* **16**, 331, 1935; W. Schottky, *ZS. f. Elektrochem.* **45**, 33, 1939. — ³⁾ L. Nordheim, *ZS. f. Phys.* **75**, 34, 1932; N. F. Mott, *Proc. Cambr. phil. Soc.* **34**, 568, 1938. — ⁴⁾ H. Teichmann, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **139**, 105, 1933. — ⁵⁾ W. Schottky, *Naturwiss.* **26**, 843, 1938.

Um auch den Sperrschichteffekt am CdSe in das Bild einzuordnen, müssen wir, entsprechend dem Herstellungsverfahren, annehmen, daß ein schichtenmäßiger Aufbau der Zelle in folgender Weise vorhanden ist:

1. Cd-Schicht als Deckelektrode;
2. CdSe mit abnehmender Konzentration der Cd-Störstellen (a);
3. CdSe (stöchiometrisches Gleichgewicht) (b);
4. Se mit abnehmender Konzentration der Cd-Störstellen (c);
5. Se in normaler lichtempfindlicher Modifikation (d).

Die Lage der verschiedenen Niveaus ist in der Fig. 7 angegeben. Das höchste Energieniveau (b) ist durch das stöchiometrische Gleichgewicht

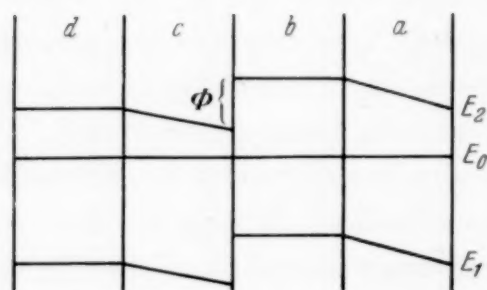


Fig. 7. Lage der Energieniveaus bei einer Cadmiumselenidzelle.

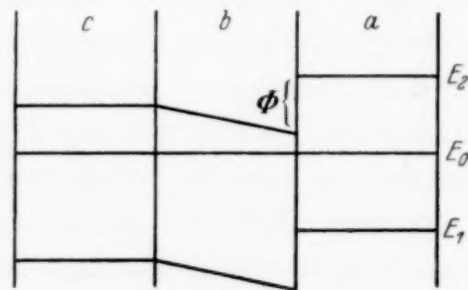


Fig. 8. Lage der Energieniveaus bei einer Se-Zelle mit Cd-Störstellen.

vom CdSe gegeben. Die Photoelektronen werden, wie wir aus der Lage des Maximums (vgl. Fig. 4) schließen, zum größten Teil in der CdSe-Schicht (a) ausgelöst, in der die Zahl der Cd-Störstellen besonders groß ist. Nur ein geringer Teil von abgelösten Elektronen wird der Zone (c) entstammen, d. h. die Potentialschwelle Φ wird nicht nur von den aus (c) stammenden Photoelektronen, sondern vor allem von den zur Rekombination notwendigen Elektronen überwunden. Das mit der Konzentration der Störstellen absinkende Energieniveau (a) wird vermutlich weiterhin durch die als Störstellen wirkenden, photoelektrisch erregten Atome beeinflusst. Je tiefer das Band (a) durch die photoelektrisch erregten Atome gesenkt wird, um so mehr wird die Nachlieferung der Elektronen durch den wellenmechanischen Tunneleffekt erfolgen.

Die im Abschnitt 4 geschilderten Zellen mit Cd-Störstellen kann man sich ebenfalls schichtenmäßig aufgebaut vorstellen:

1. Au- bzw. Pt-Schicht als Deckelektrode;
2. Gasadsorptionsschicht (a);

3. Selen mit abnehmender Konzentration der Cd-Störstellen (b);
4. Selen in normaler lichtempfindlicher Modifikation (c).

Am niedrigsten liegt das Niveau (b) in Anbetracht der dort vorhandenen größten Anzahl von Störstellen (vgl. Fig. 8).

Die Schwierigkeiten, die sich bei einer solchen Deutung ergeben, liegen in der Hauptsache darin, daß über die Lage der Energiebänder des Selen nichts mit Sicherheit auszusagen ist. Es ergibt sich die Frage, ob man nicht dem Selen in der lichtempfindlichen Modifikation sogar metallischen Charakter zuschreiben kann. Nach Braunsfurth¹⁾ nehmen dünne, gas-haltige Metallschichten Halbleitereigenschaften an. Die Gasadsorptions-schicht zwischen Deckelektrode und Selenschicht kann ebenso bewirken, daß der metallische Charakter des Selen in der angrenzenden Schicht verlorenght. Die Größe des notwendigen Potentialsprunges ergibt sich dann aus der Differenz von E_0 und dem oberen Niveau des durch die Gas-adsorption halbleitenden Selen. Diese Deutung hat natürlich nur eine geringe Wahrscheinlichkeit, wenn, wie es Uljanin (l. c.) gezeigt zu haben glaubt, die größte Lichtempfindlichkeit bei einem bestimmten Mischungs-verhältnis zwischen der amorphen und der kristallinen Selenmodifikation erhalten werden sollte.

Auf die Frage, ob durch Veränderung der Sperrschicht oder durch Veränderung des gestörten Halbleiters eine Änderung der spektralen Verteilung erreicht werden kann, kann man sagen, daß in erster Linie die Beschaffenheit des gestörten Halbleiters maßgebend für die spektrale Verteilung ist. Es wird immer leichter sein, die Potentialschwelle durch Heben oder Senken des oberen Energieniveaus des gestörten Halbleiters zu beeinflussen (eine Senkung beispielsweise durch Einbau neuer Störstellen) als durch Veränderung des oberen Sperrschichtniveaus. Überdies ergeben sich zusätzlich durch Änderung der Art und der Konzentration der Störstellen andere Absorptionsverhältnisse, während die Sperrschicht wahrscheinlich nur noch durch eine andere selektive Elektronendurchlässigkeit die spektrale Verteilung zu verändern imstande ist. Wollte man die selektive Elektronendurchlässigkeit ändern, so müßte man, um es am Beispiel des Cu_2O verständlicher zu machen, den reinen Teil des Kupferoxyduls etwa durch Wolframoxyd ersetzen.

Eine Diskussion mit Herrn Prof. Schottky über die Ergebnisse an Selensperrschichtzellen ergab noch andere Deutungsmöglichkeiten, über

¹⁾ G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931.

die jedoch noch nicht berichtet werden kann, weil eingehende Untersuchungen über die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit des Selen durch geringe Fremdstoffzusätze nicht vorliegen.

6. Zusammenfassung.

a) Es wurden die spektralen Verteilungen von normalen Selenphotoelementen gemessen und mit den in der Literatur angegebenen Kurven verglichen.

b) Zellen mit einer lichtempfindlichen CdSe-Schicht zeigten ein Maximum bei 540 m μ im Gegensatz zu normalen Selenphotoelementen, deren Maximum zwischen 560 und 590 m μ liegt.

c) Durch die Einlagerung von Cd-Störstellen in die Selenschicht kann ein neues Maximum bei 710 m μ erreicht werden.